



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VLIV MODIFIKACE POVRCHU KERAMICKÝCH ČÁSTIC NA
SLINOVACÍ CHOVÁNÍ POKROČILÝCH KERAMICKÝCH
MATERIÁLŮ**

THE EFFECT OF MODIFICATION OF CERMIC SURFACE ON THE SINTERING OF ADVANCED CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Adam Vykydal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Adam Vykydal**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Vliv modifikace povrchu keramických částic na slinovací chování pokročilých keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Slinování pokročilých keramických materiálů často probíhá pomocí difuze po hranicích zrn. Při tomto druhu difuze hraje velmi významnou roli povrch částic. V rámci bakalářské práce bude úkolem studenta modifikovat povrch částic pokročilých keramických materiálů např. pomocí nízkoteplotní plazmy, nanesením tenkých vrstev (pomocí Atomic Layer Deposition), apod. Tyto modifikace povrchu mají za cíl změnit slinovací chování pokročilých keramických materiálů a tím docílit snížené slinovací teploty oproti nemodifikovanému materiálu a/nebo vylepšených výsledných užitečných vlastností. Sledování změn slinovacího chování bude provedeno za pomoci analytických přístrojů (vysokoteplotní dilatometrie, SEM, apod.).

Cíle bakalářské práce:

- vypracování rešerše na téma modifikace povrchu částic,
- modifikovat povrch keramických částic,
- studovat vliv modifikace povrchu na slinovací chování.

Seznam doporučené literatury:

GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice. John Wiley and Sons Inc., 1996. ISBN 0-471-057-6-X.

CARTER, S. B. and M. G. NORTON. Ceramic materials science and engineering. Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá vlivem modifikace povrchu keramických částic na slinovací chování pokročilých keramických materiálů. Pro modifikaci povrchu byla použita metoda Atomic layer deposition, kdy bylo pomocí plynu v ALD komoře na povrch částic materiálů TiO_2 nanášena vrstva materiálu ZrO_2 . Následně byl materiál bez modifikace porovnáván s materiálem, u kterého byl povrch modifikován. Pro zjištění vhodné teploty slinování byly vzorky vloženy do vysokoteplotního dilatometru, kde jsme zjistili, že vzorky slinují už za teploty $800\text{ }^\circ\text{C}$. Z grafického znázornění křivky zhutnění byl pomocí následného výpočtu zjištěn koeficient teplotní roztažnosti (CTE). Vzorky byly následně vloženy do pece, kde byly slinovány na $800\text{ }^\circ\text{C}$ s různými dobami výdrže, kdy bylo zkoumáno, na jaké výdrži materiál vykazuje nejlepší hodnoty v rámci zhutnění částic.

Pomocí rastrového elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že materiál s modifikací povrchu vykazuje při slinování na $800\text{ }^\circ\text{C}$ rovnoměrnou strukturu. Při slinovací teplotě $1500\text{ }^\circ\text{C}$ lze pozorovat, že materiál ZrO_2 nezůstal pouze na hranicích zrn, ale je víceméně rovnoměrně distribuován. Ve struktuře se nezachovala core-shell struktura, ale došlo ke shlukování ZrO_2 do částic a v okolí těchto částic dochází k reakci oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého dle fázového diagramu. Na základě diagramu lze konstatovat, že se jedná o fázi ZrTiO_4 , jejíž výskyt a velikost lze ověřit RTG analýzou.

Klíčová slova

modifikace povrchu, slinování, Atomic layer deposition, vysokoteplotní dilatometrie, TiO_2

Abstract

This thesis is focused on the effect of modification of ceramic surface on the sintering of the advanced ceramic materials. To modify the surface of ceramic material was used method atomic layer deposition. For the research we used material TiO_2 and material TiO_2 , which was modified using gas in an ALD chamber. To determine the appropriate sintering temperature we used high-temperature dilatometry, where we found that the sintering temperature is about $800\text{ }^\circ\text{C}$. Moreover, the coefficient of thermal expansion (CTE) was determined using subsequent calculation with the data of shrinkage from sintering densification curve. The samples were placed in a kiln where they were sintered on the mentioned temperature on four different dwell times to find effective dwell time for the best value of density of material.

Using a scanning electron microscope, the surface-modified material was found to have a uniform structure when sintered to $800\text{ }^\circ\text{C}$. At a sintering temperature of $1500\text{ }^\circ\text{C}$, it can be observed that the ZrO_2 did not remain only at the grain boundaries, but is more or less evenly distributed. The core-shell structure was not preserved in the structure, however ZrO_2 was agglomerated into particles and in the vicinity of these particles titanium dioxide and zirconia react according to the phase diagram. Based on the diagram, it can be stated that this is the ZrTiO_4 phase. The occurrence and size of this phase can be verified by RTG analysis.

Keywords

modification of surface, sintering, Atomic layer deposition, high-temperature dilatometry, TiO_2

VYKYDAL, A. *Vliv modifikace povrchu keramických částic na slinovací chování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Vliv modifikace povrchu keramických částic na slinovací chování pokročilých keramických materiálů vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu, Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D., ING-PAED IGIP, za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této bakalářské práce.

Obsah

1	TEORETICKÁ ČÁST.....	1
1.1	Pokročilá keramika	1
1.2	Neoxidová keramika.....	1
1.3	Oxidová keramika.....	2
1.3.1	ZrO ₂	2
1.3.2	Al ₂ O ₃	3
1.3.3	TiO ₂	4
2	Slinování.....	6
2.1	Hnací síla slinování	7
2.2	Difuze	7
2.2.1	Povrchová difuze.....	10
2.2.2	Objemová difuze	10
2.2.3	Difuze po hranicích zrn	11
2.3	Hrubnutí zrna	11
2.4	Fáze slinování	11
2.5	Termodynamika slinování	12
3	Studium slinování pomocí vysokoteplotní dilatometrie.....	13
3.1	Zhutňovací křivka.....	13
4	Atomic layer deposition (ALD)	16
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	20
5.1	Použité materiály	20
5.2	Příprava prášku metodou ALD	20
5.3	Příprava vzorků.....	20
5.4	Měření hustoty	21
5.5	Hodnocení měření na vysokoteplotním dilatometru	22
5.6	Hodnocení mikrostruktury vzorků.....	22
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	24
6.1	Smršťovací a zhutňovací křivka	24
6.2	Výsledky měření relativní hustoty.....	25
6.3	Výsledky mikrostruktury	26
7	Závěr.....	28
8	Bibliografie.....	29

1 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část této bakalářské práce se zabývá charakteristikou a rozdělením pokročilých keramických materiálů. Následně je zde rozebrán proces slinování, analytické měření pomocí vysokoteplotní dilatometrie a taky Atomic layer deposition, což je metoda modifikace povrchu částic.

1.1 Pokročilá keramika

Keramika se tradičně popisuje jako anorganická nekovová pevná látka, která se připravuje z práškových materiálů, pomocí působení tepla a vykazuje charakteristické vlastnosti, jako je tvrdost, pevnost, nízká elektrická vodivost a křehkost. Pokročilá keramika představuje „pokrok“ oproti tomuto tradičnímu pojetí [1,2].

Vývoj v oblasti pokročilého zpracování keramiky pokračuje rychlým tempem, což představuje revoluci v druhu získaných materiálů a vlastností. S vývojem pokročilé keramiky je zapotřebí podrobnější, „pokročilejší“, definice tohoto materiálu. Tuto definici poskytl Versaillský projekt pokročilých materiálů a standardů (VAMAS) z roku 1993, který popsal moderní keramiku jako „anorganický, nekovový (keramický) materiál, v zásadě krystalický materiál s přísně kontrolovaným složením a vyrobený s podrobnou regulací z vysoce rafinovaných nebo charakterizované suroviny, které dávají přesně stanovené atributy.“ V této definici je poukázáno na řadu charakteristických rysů pokročilé keramiky. Za prvé, keramické materiály jsou „v podstatě krystalické“. Za druhé, mikrostruktury jsou obvykle vysoce konstruované, což znamená, že velikosti zrna, tvary zrna, pórovitost a fázové distribuce (například uspořádání druhých fází, jako jsou whiskery a vlákna), jsou pečlivě plánovány a kontrolovány. Pokročilá keramika má tendenci vykazovat jedinečné nebo vynikající funkční vlastnosti, které lze přesně specifikovat pečlivým zpracováním a kontrolou kvality. Mezi příklady jedinečných vlastností patří elektrické vlastnosti, jako je supravodivost, nebo vynikající mechanické vlastnosti, jako například zvýšená houževnatost nebo pevnost za vysokých teplot. [1;3]

Podobně jako jejich tradiční protějšky se i pokročilá keramika často vyrábí smícháním a slinováním prášku keramického materiálu. Na rozdíl od tradiční keramiky se však přírodně vyskytující suroviny používají jen zřídka. Místo toho se obvykle používají vysoce čisté syntetické prekurzory. Pokročilá keramika se zhuťuje přechodovým slinováním z kapaliny (také označované jako slinování reaktivní kapalinou), slinováním v pevné fázi, nebo slinováním za přítomnosti kapalné fáze. Nejdůležitějším faktorem v těchto metodách slinování je malá velikost částic. Malé částice mají větší poměr povrchu k hmotnosti, a proto poskytují vyšší hnací sílu pro slinování. Malé velikosti částic také zmenšují vzdálenosti, na kterých difúze musí probíhá [1; 2].

1.2 Neoxidová keramika

Mezi neoxidovou keramiku patří karbidy, nitridy, boridy, silicidy a další. Jejich použití sahá od velmi tvrdých brusiv (B_4C , BN) a řezných nástrojů (WC) po raketové trysky (TiB_2), elektrody pro tavení kovů (ZrB_2) a topné články ($MoSi_2$). Nejdůležitější strukturní neoxidovou keramikou jsou karbid křemíku SiC , nitrid křemíku Si_3N_4 a takzvané sialony, keramiky na bázi nitridu s různým obsahem oxidů. Neoxidová keramika musí být podrobena vysokoteplotnímu zpracování v redukční nebo inertoní atmosféře, aby se zabránilo oxidaci. Kromě toho jejich silné

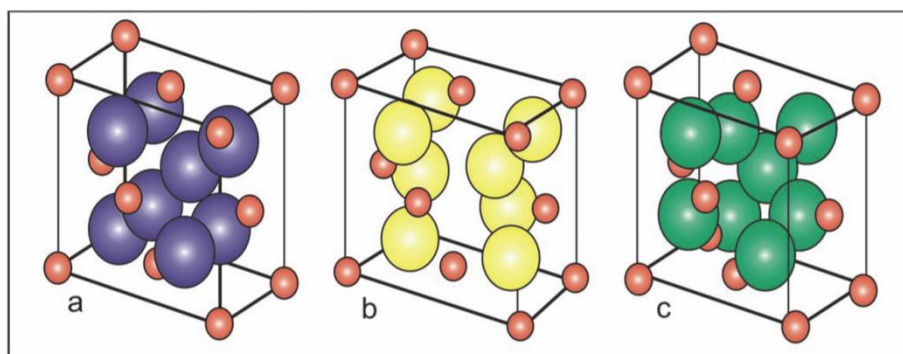
a převážně kovalentní atomové vazby inhibují atomovou migraci (difuzi), takže slinování v pevné fázi pod teplotou rozkladu (přibližně 2500 °C pro SiC a přibližně 1900 °C pro Si₃N₄) je omezeno. Pro zhuštění jsou nezbytné techniky slinování v kapalně fázi nebo techniky spojování reakcí. [4; 5]

1.3 Oxidová keramika

Oxidovou keramikou, jednofázovou nebo vícefázovou, se běžně rozumí keramika s mikrostrukturou sestávající v podstatě z jednoduchých oxidů. Mohou být navrženy pro strukturální nebo funkční aplikace. Keramika skládající se z komplexních oxidů vytvořených například reakcí v pevném stavu (titanicitany, ferity atd.). [6; 7]

1.3.1 ZrO₂

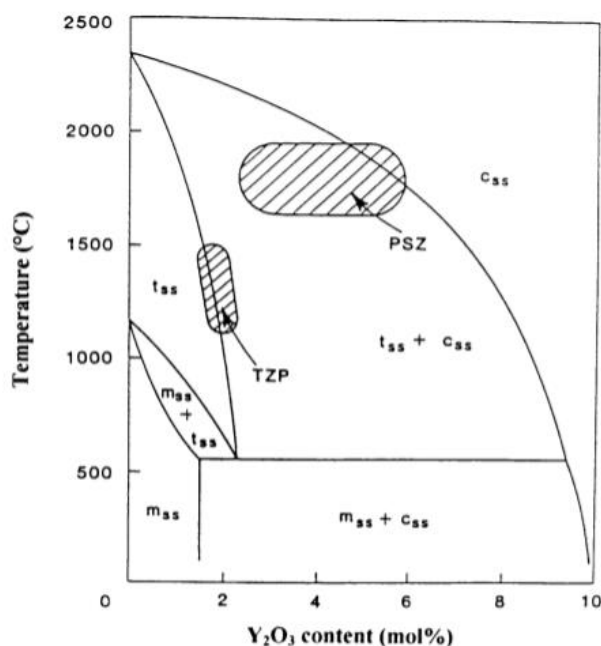
Keramické materiály na bázi ZrO₂ jsou řazeny mezi nejčastěji používaný konstrukční materiál, který se vyskytuje ve třech krystalických formách. Do teploty 1170 °C monoklinická (Obr. 1a), tetragonální (Obr. 1b) a kubická (Obr. 1c). [8]



Obr. 1 Krystalické formy ZrO₂: **a)** monoklinická, **b)** tetragonální, **c)** kubická [9]

Do teplot kolem 1170 °C je ZrO₂ ve formě monoklinické, poté po překročení této teploty až do teplot kolem 2370 °C zachovává formu tetragonální, kde se mění na kubickou formu až do teploty tavení, která činí 2680 °C. Transformace fází oxidu zirkoničitého při ochlazení jsou obrácené a taky jsou doprovázeny objemovými expanzemi přibližně 4 %. Pod teplotou 2370 °C se kubický ZrO₂ transformuje na tetragonální se změnou teoretické hustoty z 6,06 na 6,1 g/cm³. Při teplotě kolem 1170 °C se tetragonální fáze transformuje na monoklinickou a hustota se sníží na hodnotu 5,83 g/cm³. Tato poslední fáze je doprovázena zvětšením objemu, což pro materiál znamená zastavení růstu trhlin. [10; 11]

Zvýšení houževnatosti u tetragonálního oxidu zirkoničitého je velmi komplexní proces, kde je důležitá velikost zrn, tepelná historie a taky druh a množství stabilizující látky. Při dopování ZrO₂ při pokojových teplotách je možné získat částečnou nebo úplnou stabilizaci. Částečně stabilizované zirkonium (PSZ) obsahuje hlavní fázi ve formě kubické a s menším množstvím fáze monoklinické a tetragonální. Plně stabilizovaná keramika (FSZ) je charakterizována kubickou fází při pokojových teplotách. Čistě tetragonální fáze je možné dosáhnout u tetragonálního polykrystalického ZrO₂ (TZP), který se vyznačuje lepšími mechanickými vlastnostmi, než které můžeme vidět u jiných materiálů. Pevnost pro TZP je charakterizována řádově mezi 900-1200 MPa s tvrdostí až 1200 HV. [10; 12]



Obr. 2 Fázový diagram ZrO_2 stabilizovaný Y_2O_3 [13]

Tetragonální polykrystalický oxid zirkoničitý obsahující 2-3 mol. % Y_2O_3 je složen z tetragonálních zrn, které dosahují velikostí v řadech stovek nanometrů. Obsah tetragonální fáze, které se zachovávají i při pokojových teplotách závisí jak na velikosti zrn, tak i na množství přidaného yttria. V případě, že se zrna zvětší nad svou kritickou velikost, pak dochází k transformaci tetragonální fáze na monoklinickou fázi. Dle diagramu na Obr. 2 lze vidět, že je možné připravit dvou rozdílných typů transformačně houževnatého oxidu zirkoničitého v závislosti na teplotě slinování a množství přidaného yttria. [13]

1.3.2 Al_2O_3

V oblasti keramických materiálů patří oxid hlinitý mezi velmi známé materiály. Z hlediska hmotnosti mají tyto materiály největší podíl na světovém trhu s keramikou. V oblasti keramických materiálů patří Al_2O_3 mezi nejvíce studované materiály jak z teoretického, tak i z praktického hlediska. Keramika na bázi oxidu hlinitého se objevuje hned v několika možných modifikacích, které jsou uvedeny v tab. 1. [14]

Původ názvu alumina pochází z minerálu kamence, používaného od roku 3000 př. n. l. v medicíně, alchymii i průmyslu. První patenty na komerční aplikace jednofázového oxidu hlinitého pocházejí ze začátku 20. století. Například raný německý patent popisuje výrobu hliníkových raznic pro tažení drátů (General Electric Company, 1913) a první britský patent (Thomson-Houston Company, 1913) se zabývá komponenty pro aplikace odolné proti opotřebení jako jsou nástroje, ložiska, atd. [14]

Rozšířené komerční aplikace oxidu hlinitého se objevily později, ve 30. letech 20. století, kdy se oxid hlinitý začal používat pro různé aplikace jako jsou kelímky pro korozivní kapaliny, řezné nástroje pro obrábění kovů a pro elektrické izolátory vysokého napětí. Požadavky na zvyšování teplot spalovacích leteckých motorů v období před druhou světovou válkou vedly k potřebě elektrických izolátorů schopných odolat vyšším teplotám. První použití

ve velkém měřítku bylo u izolátorů zapalovacích svíček, které tvořilo 90–95 hm. % oxidu hlinitého a skla tvořeného v kapalně fázi slinovacími prostředky. [14]

Široká užitečnost oxidu hlinitého je způsobena řadou vlastností jako je vysoká teplota tání (2054 °C), vysoká chemická stabilita v různých prostředích, tvrdost, pevnost, elektrický odpor a průhlednost. Od 50. let se oxidu hlinitému věnovalo obrovské úsilí v rámci nejrůznějších výzkumů, které vedlo k mnoha novým aplikacím pokročilých materiálů v technologiích, které se objevily během poslední čtvrtiny 20. století. [14]

Materiály z oxidu hlinitého představují širokou škálu složení od téměř 100 % oxidu hlinitého se stopovými prvky používanými jako slinovací přísady nebo související nečistoty až po materiály obsahující až 20 hm. % jiných složek. Ve většině případů hlinitokřemičitany jsou přítomny v materiálech jako sklo. Materiály s množstvím skla do 10 hm. % se považují za keramiku z oxidu hlinitého, zatímco materiály s větším množstvím jsou zahrnuty do skupiny hliníkových porcelánů. [14; 15]

Mikrostruktury pokročilých materiálů z oxidu hlinitého se skládají z malých, obvykle menších než 30 µm zrn silně vázaných přes hranice zrn. Může zde být přítomno i malé množství skla ve formě velmi tenkých vrstev na hranicích zrn (1–2 nm). Keramika obsahující hlinitokřemičitany má ve třech bodech a na hranicích zrn kapsy vytvářející sklo. Komerční Al₂O₃ pro náročnější aplikace jako jsou kyčelní klouby pro artroplastiku nebo řezné nástroje, mají typické velikosti zrna pod 5 µm. [14; 15]

Tab. 1 Modifikace Al₂O₃ [16]

Označení fáze	Krystalová soustava
	trigonální, často popsána hexagonální buňkou
	kubická
	kubická
	hexagonální
	tetragonální
	monoklinická
	ortorhombická

1.3.3 TiO₂

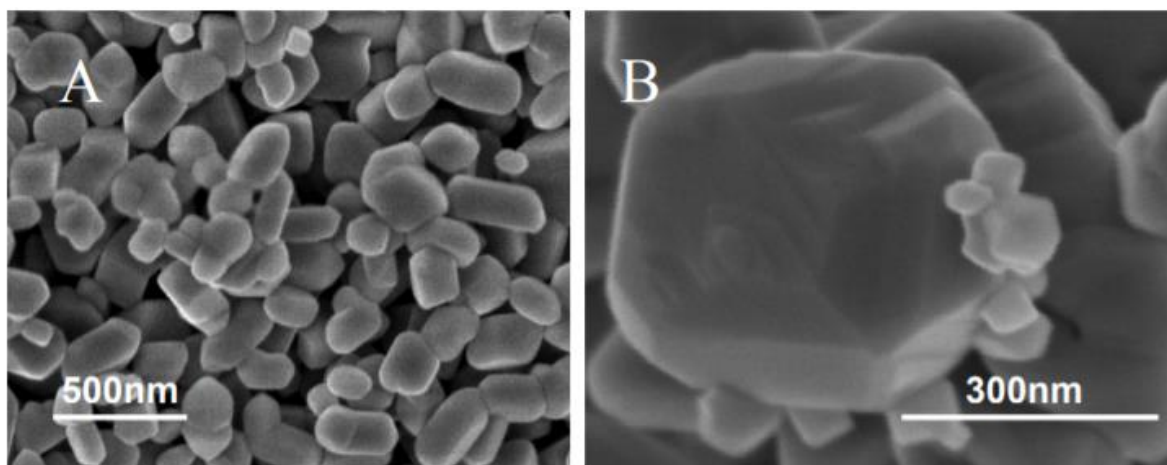
Význam oxidu titaničitého poslední dobou aktivně narůstá v nejrůznějších odvětvích průmyslu. Především díky vysokému indexu lomu se používá jako pigment s vysokou krycí schopností. V dnešní době se vyrábí přibližně pět miliónů tun ročně, a to převážně díky objevu chloridového procesu, kterým se vyrábí přes polovina světové produkce. [17; 18]

Oxid titaničitý se vyskytuje ve více modifikacích. V přírodě je možné TiO₂ nacházet ve formě rutilu, anatasu nebo například brookitu. Ostatní modifikace (až na výjimku například TiO₂(B)) nebyly připraveny v čisté formě [19]. I když syntetickými procesy není možné vyrábět tyto vedlejší formy materiálu v průmyslovém množství, tak výzkum těchto struktur ukazuje na jejich významné vlastnosti. Například zmíněný TiO₂(B) je charakteristický rychlou difuzí

lithia, který byl použit například při výrobě lithiových baterií. Tento efekt je vyzdvižen velikostí nano částic, které byly nedávno připraveny novou syntézou. [17; 18]

1.3.3.1 Rutil

Rutil je nejvíce používaným a zároveň i nejdůležitějším materiálem v technické praxi. Vyskytuje se v bílých píscích, kde se mimo jiné vyskytuje často s materiály jako je zirkonium a dalších minerálů. Čistý rutil se vyznačuje hustotou $4,24 \text{ g/cm}^3$ a tvrdostí 6,5-7 Mohsovy stupnice. Rutil krystaluje v jednoduché čtverečné struktuře a často tvoří tzv. „dvojčata“, které je možné vidět na obrázku SEM analýzy pigmentové báze (Obr. 3a). Na Obr. 3 je možné vidět krystal, který je kompletně vytvořen proti sobě orientovanými dvojčaty. [18; 20]



Obr. 3 SEM analýza krystalů rutilu: **a)** dvojčata pigmentové báze, **b)** detail krystalu. [18]

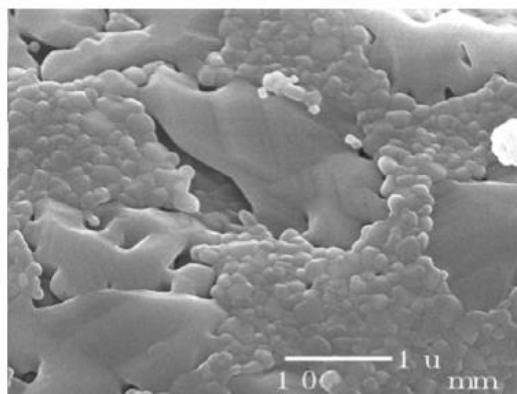
Vlastnosti orientací krystalů rutilu byly zkoumány počátkem 80. let. Výzkum této společnosti byl zaměřený převážně jak na orientace krystalů rutilu, tak i na orientované plochy připravené nařezáním monokrystalů. Důvodem bylo bližší pochopení tvorby krystalů pigmentu v oxidačním reaktoru a také konkurenční tlak na vytvoření efektivnějších procesů povrchových úprav. Na základě tohoto výzkumu byly vytvořeny další materiály s Si-Al úpravou a nově byly také použity silany, které umožnily vývoj nových generací plastů. [18]

Pro použití rutilu jako zmiňovaného pigmentu jsou důležité povrchové úpravy. Interakce povrchu nosiče s aktivní látkou je důležité při katalýze. Díky vysoké citlivosti se krystaly rutilu používají jako senzor pro detekci kyslíku v automobilovém průmyslu jako lambda sondy. [18; 20]

1.3.3.2 Anatas

Anatas se v přírodě nevyskytuje tak běžně jako například rutil. Krystaly vznikaly hlavně přeměnou titanových hornin. Čistý anatas má hustotu pouze $3,9 \text{ g/cm}^3$ a tvrdost 5,5-6 Mohsovy stupnice a krystaluje v jednoduché kubické struktuře. [21]

Při vyšších teplotách přechází termodynamicky nestabilní anatas na termodynamicky stabilní rutil. Na snímku SEM analýzy (Obr. 4) je možné pozorovat přeměnu nestabilního anatasu na stabilní rutil, kde malé krystalky anatasu tvoří tenkou vrstvu a poté se mění na krystalovou strukturu rutilu, které se vyznačují velkými krystaly. [18; 21]

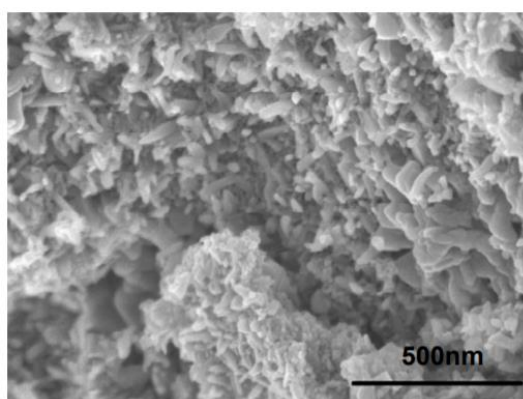


Obr. 4 SEM analýza transformace krystalů anatasu na rutil. [18]

Anatas se ve formě pigmentu často používá při potisku papíru a v textilovém průmyslu. Tyto pigmenty se vyrábí sulfátovým procesem. Pro anatas je kvůli nižšímu indexu lomu ideální přibližná velikost částic 300 nm. Velká část pigmentu anatasu se používá například jako barvivo v potravinářském průmyslu. Využití této modifikace oxidu titaničitého je možné zahlédnout v katalýze, kde je vhodným nosičem aktivních látek. Ve srovnání s Al_2O_3 je kyselější a je možné ho kombinovat s ostatními materiály, nebo různě modifikovat. [18]

1.3.3.3 Brookit

Brookit se v přírodě nachází velmi vzácně. Často tvoří různé formy, a proto je možné ho vidět v různých podobách krystalů jako jsou například jehličky, tabulky nebo hexagonální krystaly. Hustota brookitu dosahuje $4,1 \text{ g/cm}^3$ s tvrdostí podobnou anatasu. Brookit je termodynamicky nestabilní a podobně jako u anatasu přechází ve vyšších teplotách v rutil. Na snímku na základě SEM analýzy je možné vidět nano krystalky, respektive jehlice brookitu (Obr. 5). [18]



Obr. 5 SEM analýza nano krystalů brookitu [18]

2 Slinování

Slinování je nejzásadnějším procesem pro zhutnění práškového kompaktu, a tedy základní technikou pro zpracování keramiky. Během slinování je celkový objem udržován na konstantní hodnotě, zatímco tvar a velikost každé částice se mění s tvorbou hranic zrn. „Slinování je definováno jako tepelné zpracování jemnozrnného materiálu při zvýšené teplotě,

ale pod bodem tání hlavní složky, za účelem zvýšení zrnitosti a pevnosti spojením částic. Úspěšné slinování obvykle vede k husté polykrystalické pevné látce. Změna z práškového polotovaru směrem k výrobě materiálů s řízenou mikrostrukturou je doprovázena změnou tvaru, velikosti a frakce pórů (poréznost) v jednotce objemu. [22]

2.1 Hnací síla slinování

U slinování je hnací silou snižování povrchové energie. Pro výpočet volné energie platí [23]:

$$(1)$$

kde ... volná energie,
 γ ... povrchové napětí,
 A ... plocha povrchu částice [23].

Změna povrchového napětí je důsledkem zhutňování, zatímco změna velikosti povrchu mezifázového rozhraní je způsobena růstem zrn. Velikost částic keramických prášků se běžně pohybuje obecně mezi 0,1 až 100 μm , tato velikost prášků odpovídá povrchové energii 500-0,5 J/mol. U slinování je proces ovlivněn také pomocí proměnných slinovacího procesu, které se dělí do dvou částí. První částí je materiálová proměnná a druhou částí je proměnná technologická. Materiálové proměnné hodnoty popisují vlastnosti týkající keramického prášku a jeho chemického složení. Tyto části ovlivňují jak stlačitelnost, tak i slinovatelnost keramického materiálu. Na druhou stranu proměnné technologické, můžeme je také označit jako proměnné procesní, sledují hodnoty týkající se samotného procesu slinování. Mezi další ovlivňující faktory můžeme uvést například vlastní slinovací atmosféru, která je taktéž velmi důležitým parametrem z hlediska oxidace vsázky. [23]

2.2 Difuze

Difuze je jediný proces, který umožňuje pohyb atomů v tuhé látce. Mnoho reakcí v pevných látkách a kapalinách závisí na difúzi. Struktura v tělese k dosažení optimálních vlastností závisí také na rychlosti difúze. [23]

Atomy jsou schopné se pohybovat v pevných látkách, protože nejsou stacionární, ale provádějí rychlé vibrace s malou amplitudou kolem svých rovnovážných poloh. Takové vibrace se zvyšují s teplotou a při zvýšené teplotě má velmi malý zlomek atomů dostatečnou amplitudu pro pohyb z jedné atomové polohy do sousední. Frakce atomů majících tuto amplitudu se s rostoucí teplotou výrazně zvyšuje. Při skákání z jedné rovnovážné polohy do druhé prochází atom vyšším energetickým stavem, protože atomové vazby jsou zkreslené a rozbité a nárůst energie je dodáván tepelnými vibracemi. Jak lze očekávat, defekty, zejména volná místa, jsou zcela zásadní pro ovlivnění procesu difúze na typu a počtu přítomných defektů, jakož i na tepelných vibracích atomů. [23; 24]

Difúzi lze také definovat jako proces hmotnostního toku, při kterém atomy mění svou polohu vzhledem k sousedům v dané fázi pod vlivem tepla a gradientu. Gradientem může být kompoziční gradient, elektrický, magnetický gradient nebo gradient napětí. [23]

V této kapitole pojednáváme o difúzi pouze kvůli koncentračnímu gradientu, protože v případě, že je koncentrace atomů nezávislá na čase, používá se k vyjádření difuze první Fickův zákon:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

kde J ... tok atomů,
 C ... koncentrace,
 x ... vzdálenost,
 D ... difuzní koeficient. [23]

Rychlost difuzního toku pro určitý koncentrační spád se určuje pomocí difuzního koeficientu, který zároveň efektivně určuje rychlost difuze [25]. Koeficient difuze je tedy výrazně závislý na teplotě dle Arrheniovy rovnice (3).

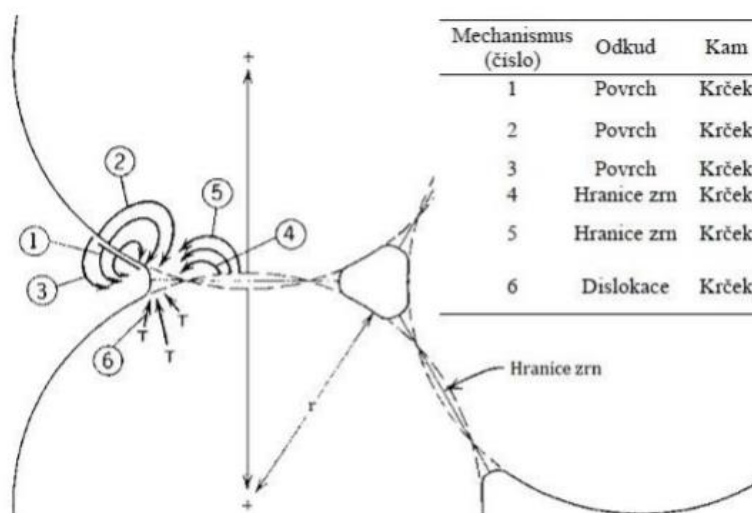
$$D = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3)$$

kde A ... pre-exponenciální faktor,
 E_A ... aktivační energie reakce,
 R ... molární plynová konstanta,
 T ... teplota. [23]

Z důvodu, že koncentrace nezávislá na čase je ve skutečnosti téměř nereálná, se nejčastěji měří změna koncentrace jako funkce času (t). Závislost koncentrace na čase poté udává druhý Fickův zákon:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (4)$$

U keramických materiálů můžeme dělit difuzi dle toho, kde v materiálu dochází k přemístění hmoty. Obecně ji dělíme na povrchovou difuzi, difuzi po hranicích zrn a mřížkovou difuzi [24]. Na obr. 6 jsou znázorněny druhy difuze, kde lze také pozorovat, že mechanismus difuze 4 a 5 umožňují přemístění hmoty z oblasti hranic zrn, způsobují zhutňování materiálu.



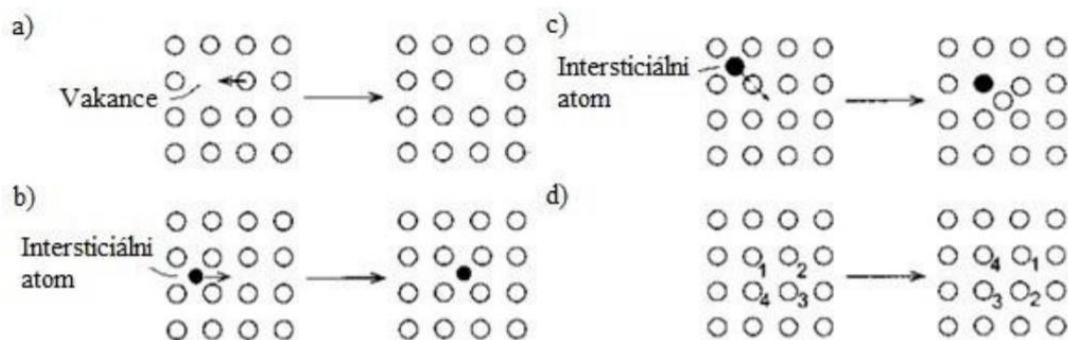
Obr. 6 Druhy difuze s grafickým znázornění, kde dochází k přenosu hmoty:

- 1 – povrchová difuze,
- 2, 5, 6 – difuze mřížkou (objemová),
- 3 – difuze plynou fází,
- 4 – difuze po hranicích zrn. [26]

Mechanismy mřížkové difuze můžeme obecně rozdělit na individuální a skupinové mechanismy. Individuálními rozumíme pohyb jednotlivé částice nezávisle na ostatních, těmi skupinovými rozumíme koordinovaný pohyb více částic závislých na sobě. Průběhy těchto mechanismů lze vidět na obr. 7. [24]

Mezi individuální mechanismy řadíme vakantní a intersticiální mechanismy, pro které je velmi klíčový poměr velikostí atomů difundujícího prvku a základního prvku. Pro difuzi volnými prostory v krystalové mřížce základního prvku, tj. intersticiálním mechanismem je nutné, aby malé difundující atomy splňovali podmínku pro vznik intersticiálního tuhého roztoku. Při vakantním mechanismu probíhá výměna pozic vakance a difundujícího atomu [1].

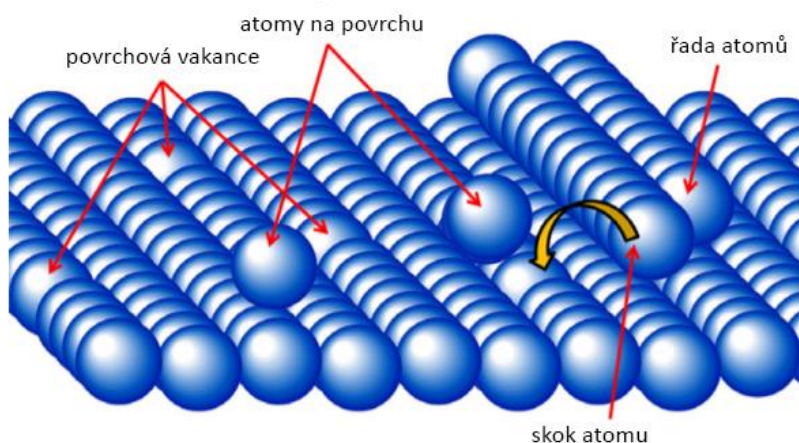
Mechanismy skupinové zastupuje výměnný, kruhový a nepřímý intersticiální mechanismus. Z důvodu potřeby velké aktivační energie pro uskutečnění výměnného mechanismu je častější výskyt kruhového mechanismu. Kruhový (Zenerův) mechanismus je při srovnání s vakantním energeticky náročnější přibližně o jednu třetinu. Nepřímý intersticiální mechanismus nahrazuje atom v uzlovém bodě krystalové mřížky intersticiálním atomem, přičemž se atom původní přesune do polohy intersticiální. [1; 24]



Obr. 7 Mechanismy difuze v keramických materiálech:
a) vakantní, **b)** intersticiální, **c)** nepřímý intersticiální, **d)** kruhový. [24]

2.2.1 Povrchová difuze

Pohyb atomů probíhá z pravidla mezi defekty, přesun intersticiálního atomu do vakance, atd. (Obr.8.). Funguje to tak, že atom poruší své vazby a poté se náhodně posune po povrchu, dokud nenajde vakanci, kde se může přesunout. Jelikož nedochází k výměně hmoty, ale pouze k přesunu atomů, tak tyto migrace nemají vliv na zvýšení hustoty struktury. Tento druh difuze je častý u zahřívání na slinovací teplotu z důvodu nejmenší aktivační energie v porovnání s ostatními mechanismy. [27; 28]



Obr. 8 Přesun atomu do vakance. [27]

2.2.2 Objemová difuze

Do objemové difuze v krystalové struktuře materiálu můžeme zahrnout výměnu atomu a vakance, například zvýšením teploty dochází ke zrychlení atomů, které se mohou místo vakance přemístit. U keramického materiálu se považují póry jako větší množství vakancí u sebe, které emitují vakance do jiného materiálu výměnou za atomy proudících do těchto pórů. [27]

2.2.3 Difuze po hranicích zrn

Pro zhutnění keramických materiálů při slinování výrazně přispívá difuze po hranicích zrn. Tento typ difuze nastupuje po povrchové difuzi, kde její intenzita závisí na množství hranic zrn a jednotce objemu. [27]

Hranice zrn se formují již během vzniku krčku mezi částicemi, kde jsou tyto hranice v podstatě navrstvené chyby krystalové mřížky jinak homogenního materiálu. Toto množství defektů dovolují difuze atomů ve struktuře. [27]

2.3 Hrubnutí zrna

Při slinování keramických materiálů (prášků) dochází k růstu velikosti zrn a pórů, tj. hrubnutí mikrostruktury, což je velmi podstatné pro dosažení vysoké relativní hustoty materiálu. [24]

Hrubnutí zrna lze rozdělit na růst normální a abnormální. Normální růst zrna se vyznačuje velkou podobností zrn, ať už je to velikostí, či tvarem zrn materiálu, kde se větší zrna zvětšují, přičemž se menší zmenšují, kdy v podstatě velikost zrn zůstává unimodální v závislosti na čase. Abnormální růst zrn je charakteristický rychlým růstem větších zrn na úkor malých zrn, což vede k bimodální distribuci zrn. [23; 24]

V průběhu růstu zrn dochází k pohybu pórů, což nastává především u konečné fáze slinování a hraje významnou roli při určování relativní hustoty materiálu. V případě, že se hranice zrn pohybují rychleji než póry, může docházet k odtržení pórů a jejich izolaci. Tyto póry se pak komplikovaně odstraňují a snižují tímto finální hustotu materiálu. Proto je klíčové u slinování kontrolovat rychlost růstu zrn. [24]

Aby se dosáhlo vyšší relativní hustoty, je potřeba zvýšit rychlost zhutňování nebo snížit rychlost pohybu hranic zrn. Pro vysokou relativní hustotu je nejvýhodnější homogenní uspořádání s úzkou distribucí pórů. Vhodné je například použití jemných intertních částic sekundární fáze nebo lze použít i slinování za působení tlaku, nebo použít metodu rychlého slinování. [24]

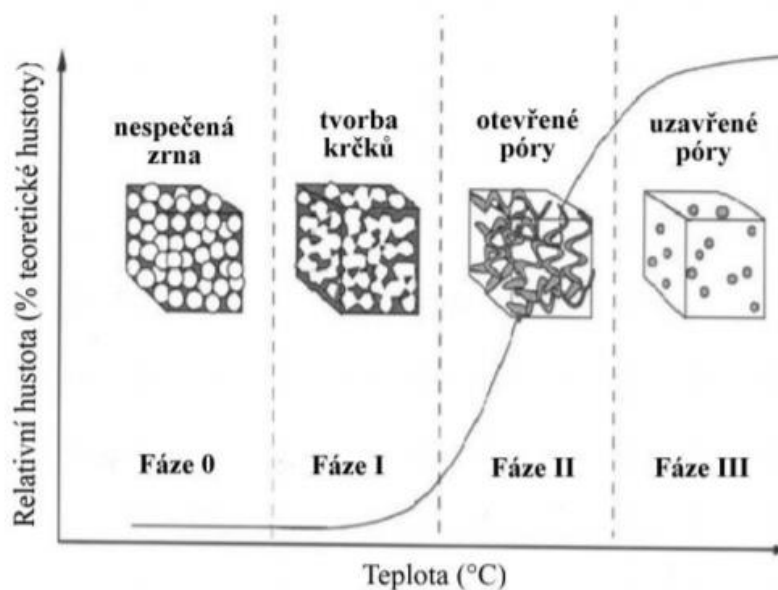
2.4 Fáze slinování

Struktura keramického prášku, která podstupuje slinování je ideálně rozdělena na tři etapy, viz; raná (počáteční), střední a pozdní (konečná) fáze na Obr. 9. [30]

V první fázi slinování vznikají krčky mezi částicemi, které se dotýkají. Toto prvotní navázání částic vede k větší mechanické pevnosti. V této fázi dochází ke menšímu smrštění mezi 3-5 %. Přechod do druhé fáze začíná, jakmile poloměr plochy průřezu krčku dosáhne přibližně 50 % poloměru částic. [30]

Druhá fáze je charakteristická rozšířenými krčky mezi částicemi, kdy se začíná tvořit celistvý materiál s póry. Tubulární póry se v této fázi rapidně zmenšují a dochází zde ke zhutnění až 90 %. [30]

V třetí fázi slinování uvažujeme již všechny póry jako uzavřené. Důležitým parametrem je v této fázi stabilita pórů, která značně ovlivňuje růst relativní hustoty materiálu. Stabilita pórů je určena zakřivením povrchu zrn, které obklopují daný pór. [30]



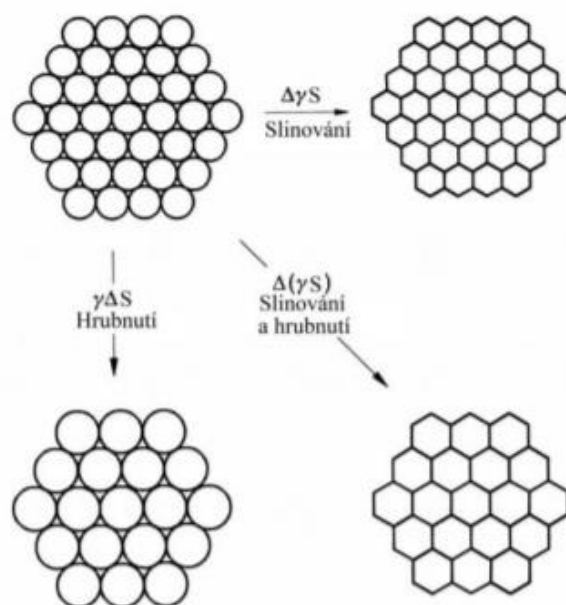
Obr. 9 Fáze slinování keramických materiálů. [31]

2.5 Termodynamika slinování

Pomocí slinování se spojují částice dohromady do větších útvarů. Slinování je nevratným dějem, protože se částicím snižuje povrchová energie spojená s malými částicemi, aby vytvořily vazby mezi těmito částicemi. Před slinováním se částice snadno pohybují, zatímco po slinování jsou částice spojeny do pevného tělesa. Z termodynamického hlediska je spékání spojeno s redukcí povrchové energie. Malé částice mají více povrchové energie a slinují rychleji než velké částice. Jelikož se pohyb atomů zvyšuje s teplotou, slinování je urychlováno vysokými teplotami. [23; 32]

Hnací síla pro slinování pochází z vysoké povrchové energie a zakřiveného povrchu, který je vlastností prášku. Počáteční fáze slinování odpovídá růstu krčku mezi kontaktními částicemi, kde gradienty zakřivení obvykle určují chování slinování. Mezistupeň odpovídá zaokrouhlování pórů a nástupu růstu zrn. Během mezistupně zůstávají póry vzájemně propojené, takže složka není hermeticky uzavřena vůči svému okolí. Konečné stádium slinování nastává, když se póry zhroutnou do uzavřených koulí. Konečná fáze slinování obvykle začíná, když je složka hustá více než 92 %. Během všech tří fází se atomy pohybují několika transportními mechanismy a mění tvar mikrostruktur. [32; 33]

Slinovací modely zahrnují parametry, jako je velikost částic a povrchová plocha, teplota, čas, hustota zeleně, tlak a atmosféra. Na Obr. 10 jsou uvedeny základní jevy, které probíhají při slinování pod hnací silou procesu. Dále lze na obrázku vidět, že za pomoci složky dochází v materiálu ke kombinaci zhutnění i hrubnutí zrna, kdežto u složky dochází pouze ke zhutnění a u složky ke zhrubnutí zrna. [32]



Obr. 10 Proces snižování volné energie. [29]

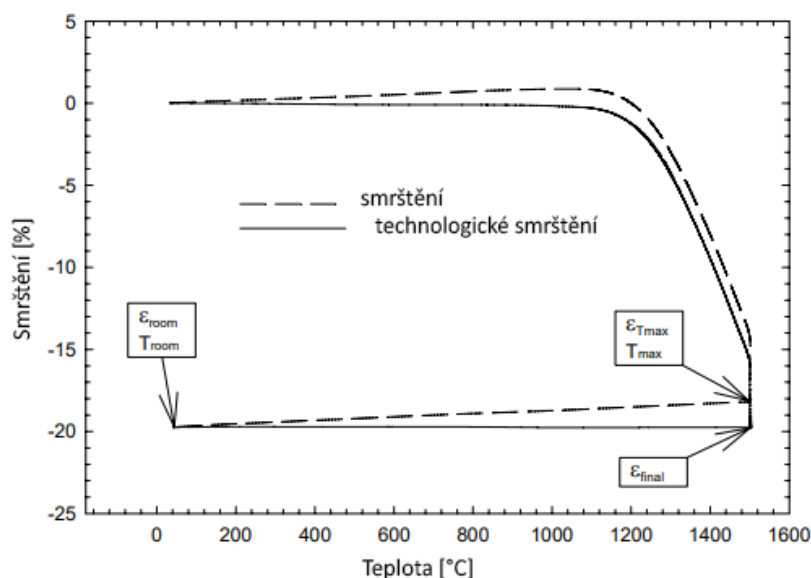
3 Studium slinování pomocí vysokoteplotní dilatometrie

Vysokoteplotní dilatometrie umožňuje zahřívání vzorků a záznam změn rozměrů vzorku. Změna rozměrů materiálu se zvyšující se teplotou je přirozeným a velmi důležitým jevem všech materiálů, proto základní aplikace dilatometrie spočívá ve vyhodnocení koeficientu tepelné roztažnosti (CTE) [34]. Protože fázové transformace materiálů za vysokých teplot jsou často doprovázeny objemovými změnami, může dilatometr sloužit také jako vhodný nástroj pro stanovení specifických teplot, při kterých dochází k fázovým transformacím [35; 36]. Slinování je spojeno se změnami, ke kterým dochází v materiálech během výpalu, včetně variací velikosti a tvaru zrn a změn morfologie a velikosti pórů [26]. Tyto procesy jsou doprovázeny objemovými změnami, smršťováním. Výhodou slinování v dilatometrech je kontinuální sledování smršťování vzorku, proto se tato metoda u keramických materiálů používá ke stanovení chování slinování [37]. Z těchto hodnot lze odvodit důležité teoretické modely a základní znalosti [38; 39]. U metody RCS probíhá slinování vzorku podle předem stanovené časové závislosti hustoty. Rozdíl mezi skutečnou a požadovanou hustotou se používá k úpravě topného výkonu. Metoda RCS je příkladem procesu, ve kterém je nutné přepočítat data smrštění získaná dilatometrií, aby se určily změny hustoty.

Z praktického hlediska je závislost hustoty na teplotě a čase slinování (křivka zhutnění) velmi důležitým nástrojem v technologii slinování. [26]

3.1 Zhutňovací křivka

Při slinování keramických materiálů je při jejich slinování potřeba uvažovat nad změnami, které při samotném slinování probíhají. Pro jednoduchost je pro výpočty a grafického znázornění křivky zhutnění vybrán materiál, který nepodléhá fázové transformaci a je použito slinování vzorku konstantní rychlostí ohřevu a následném setrváním při teplotě slinování. [40]



Obr. 11 Závislost smršťování a technologického smršťování na teplotě při slinování [40]

Typický příklad slinovací křivky je uveden na obr. 11. Při nízké teplotě je zaznamenána pouze tepelná dilatace měřeného tělesa. Po dosažení určité teploty začne proces slinování a materiál se začne smršťovat. Dokud teplota stoupá, pokračuje také tepelná dilatace. Během doby prodlevy při teplotě slinování je tepelná dilatace zastavena, ale smršťování způsobené procesem slinování pokračuje. Můžeme předpokládat, že během chlazení vzorku již slinování neprobíhá; proto je smršťování způsobené chlazením závislé pouze na tepelné dilataci a můžeme z této části smršťovací křivky vypočítat koeficient tepelné roztažnosti (CTE) [40]:

$$\text{CTE} = \frac{\epsilon_{\text{final}} - \epsilon_{\text{room}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{room}}} \quad (5)$$

kde

- ... smrštění před ochlazením (%),
- ... smrštění na konci výdrže (%),
- ... teplota po ochlazení (°C),
- ... teplota na konci výdrže (°C).

Pokud je známá hodnota koeficientu tepelné roztažnosti, pak je možné odčítat hodnotu smrštění od celkového smrštění a dostáváme technologické smrštění způsobené slinovacím procesem [40].

$$\epsilon_{\text{technologické}} = \epsilon_{\text{celkové}} - \text{CTE} \cdot (T_{\text{max}} - T_{\text{room}}) \quad (6)$$

kde ... aktuální smrštění,
 ... čas,
 ... aktuální termodynamická teplota,
 ... pokojová teplota.

Při měření hustoty pod hladinou kapaliny za pomoci Archimédova zákona můžeme pro tuto známou hodnotu relativní hustoty slinutého vzorku zjistit hustotu pro celou dobu slinování použitím rovnice (7). [40]

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7)$$

Kde je technologické smrštění na konci výdrže udávané v jednotkách procent. [40]

Hodnota lze vyjádřit dvojím způsobem, a to ve standardní jednotce hmotnosti na objem [kg/m^3 , g/cm^3] nebo také relativní hustotou [%]. Relativní hustotou rozumíme poměr skutečné hustoty ku teoretické hustotě měřeného materiálu.

Pomocí rovnice (7) je možné popsat situaci izotropního smršťování. Existují situace, kdy se smrštění vzorku v různých směrech slinování liší [41]. Důvodem různých směrů může být například nehomogenita mikrostruktury, která je často viděna u jednoosého lisování za sucha nebo například v uspořádání nesférických částic během určitých metod tvarování (injekční vstřikování nebo vytlačování) [42]. Koeficient smršťovací anizotropie lze poté definovat jako poměr axiální a radiální deformace dle rovnice (8). [40]

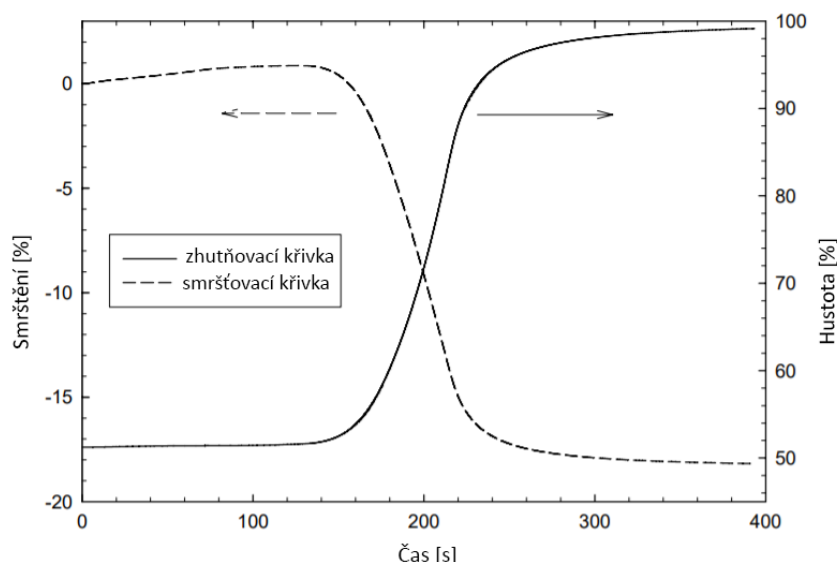
$$\frac{\epsilon_{\text{axiální}}}{\epsilon_{\text{radiální}}} = K \quad (8)$$

kde ... finální radiální smrštění vzorku [%],
 ... finální axiální smrštění vzorku [%].

Pro anizotropní smrštění se rovnice (6) upraví na následující rovnici (9). [40]

$$\epsilon = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad (9)$$

Konkrétní sestavení křivky zhutnění dle rovnice (9) a pomocí křivky smrštění uvedené na Obr. 11 a známých hodnot $K_1 = K_2 = 1$ je uvedeno v Obr. 12. [40]



Obr. 12 Závislost smrštění a hustoty na čase. [40]

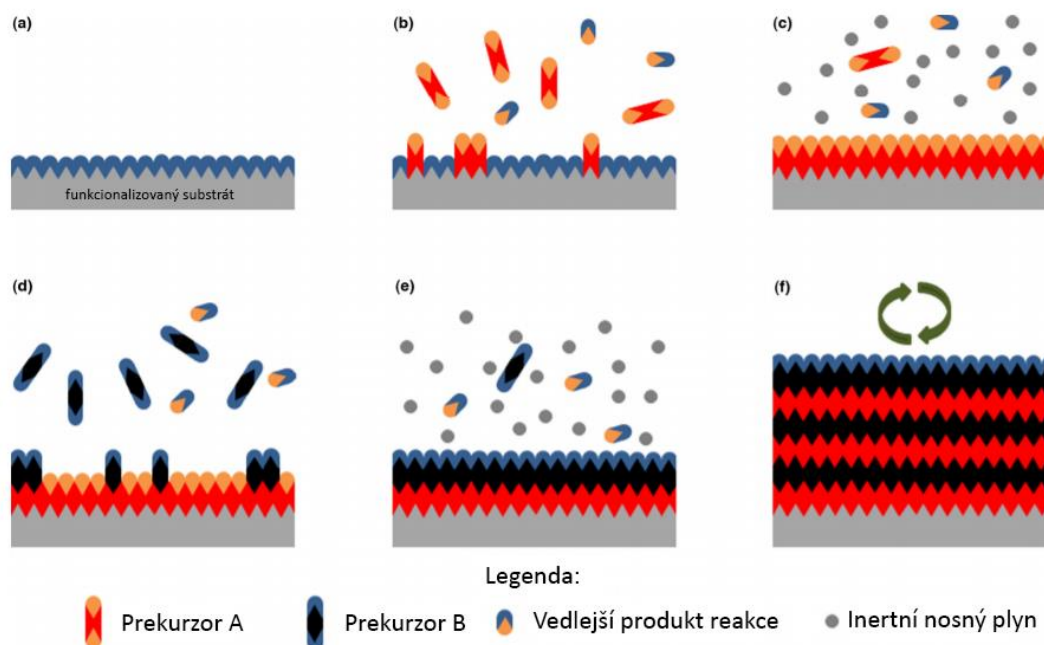
4 Atomic layer deposition (ALD)

Atomic layer deposition, v českém překladu, depozice atomových vrstev (zkráceně ALD) je technika schopná depozice různých tenkovrstvých materiálů z plynné fáze. Technologie ALD prokázala velký příslib v rozvíjejících se technologiích polovodičů a přeměny energie. Vzhledem k tomu, že požadavky na zařízení směřují k menším a prostorově náročnějším strukturám, prokázala ALD potenciální výhody oproti alternativním metodám nanášení, jako je chemická depozice z plynné fáze (CVD) a různé techniky fyzikální depozice z plynné fáze (PVD), díky své konformitě a kontrole tloušťky materiálů a složení. Tyto žádoucí vlastnosti pocházejí z cyklické, samy nasycující povahy procesů ALD. [43; 44]

ALD byl představen jako epitaxe atomové vrstvy (ALE) od Suntoly a Antsona v roce 1977, kdy ukládal ZnS na ploché panelové displeje [45]. Vzhledem k tomu, že byly vyvinuty další procesy ALE, které začleňují kovy a oxidy kovů, mnoho materiálů bylo uloženo neepitaxiálně a byl k tomu použit obecnější název ALD [44]. Je třeba také poznamenat, že mnoho postupů ALD bylo vyvinuto z různých procesů CVD. Na rozdíl od jejich analogů CVD mají postupy ALD střídavou expozici chemických prekurzorů, které reagují za vzniku požadovaného materiálu, často při výrazně nižších teplotách [46].

Obecný proces ALD je znázorněn na Obr. 13. Skládá se ze sekvenčních střídavých pulzů plynných chemických prekurzorů, které reagují se substrátem. Tyto jednotlivé reakce na povrchu s plynem se nazývají „poloviční reakce“ a vhodně tvoří pouze část syntézy materiálů. Během každé poloviční reakce je prekurzor pulzován do komory ve vakuu po stanovenou dobu, aby umožnil prekurzoru plně reagovat s povrchem substrátu pomocí samoregulačního procesu, který nezanechává více než jednu monovrstvu na povrchu. Následně se komora propláchne inertním nosným plynem, aby se odstranil veškerý nezreagovaný prekurzor nebo vedlejší produkty reakce. Poté následuje pulzování prekurzoru kontraktantu a čištění, čímž se vytvoří až jedna vrstva požadovaného materiálu. Tento proces se poté opakuje, dokud se nedosáhne požadované tloušťky vrstvy materiálu. Procesy ALD se obvykle provádějí při mírně zvýšených teplotách (<350 °C). Teplotní rozsah, kde je růst nasycen, závisí na konkrétním procesu ALD

a označuje se jako „teplotní oblast ALD“. Teploty mimo tuto oblast obecně vedou ke špatným rychlostem růstu a depozici jiného typu než ALD v důsledku účinků, jako je pomalá kinetika reakce nebo kondenzace prekurzoru (při nízké teplotě) a tepelný rozklad nebo rychlá desorpce prekurzoru (při vysoké teplotě). Aby bylo možné těžit z mnoha výhod depozice atomových vrstev, je žádoucí pracovat v rámci teplot v doporučené oblasti. [43; 44]

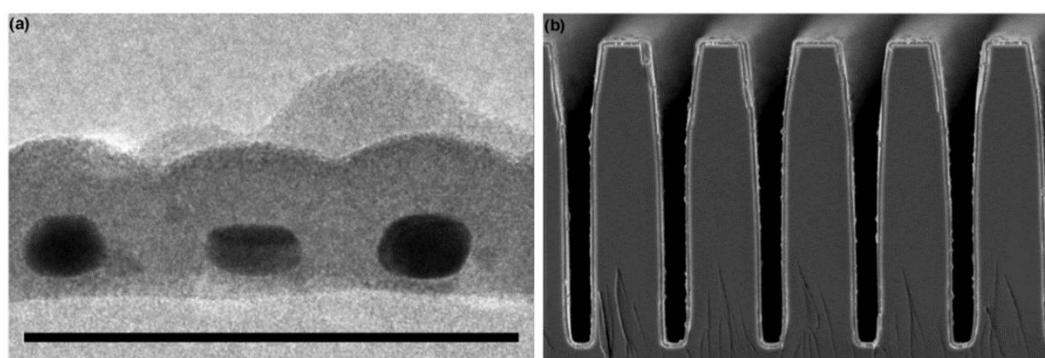


Obr. 13 Schéma procesu ALD:

a) Povrch substrátu má přirozenou funkcionalizaci nebo je ošetřen tak, aby povrch funkcionalizoval. **b)** Prekurzor A je pulzován a reaguje s povrchem. **c)** Prebytečný prekurzor a vedlejší produkty reakce se propláchnou inertním nosným plynem. **d)** Prekurzor B je pulzován a reaguje s povrchem. **e)** Prebytečný prekurzor a vedlejší produkty reakce se propláchnou inertním nosným plynem. **f)** Kroky 2-5 se opakují, dokud není dosaženo požadované tloušťky vrstvy. [43]

Primární výhody ALD jsou všechny odvozeny od postupné, samo nasycovací reakce s povrchem a plynem procesu depozice. Za prvé, konformita ALD nanášených filmů je často kritickým faktorem při výběru ALD před konkurenčními technikami nanášení, jako je CVD nebo rozprašování. Konformita vysokého poměru stran a trojrozměrně strukturovaných materiálů je umožněna jeho samoregulační charakteristikou, která omezuje reakci na povrchu na ne více než jednu vrstvu prekurzoru. S dostatečnou dobou pulsu prekurzoru se prekurzor může rozptýlit do hlubokých důlků, což umožňuje úplnou reakci s celým povrchem. Následující cykly umožňují rovnoměrný růst na strukturách s vysokým poměrem stran, zatímco CVD a PVD mohou trpět nejednotností především kvůli rychlejším povrchovým reakcím. Příklady vynikající konformity ALD vrstev jsou uvedeny na obr. 14a pro SnS_x filmy na nanočásticích Au a filmy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nad důlky SiO_2 (Obr. 14b); je zřejmá schopnost procesu rovnoměrně obalit morfologii substrátu [47]. Druhou zjevnou výhodou ALD je kontrola tloušťky uložených tenkých vrstev. Použitím nanášení vrstvy po vrstvě lze tloušťku filmu přizpůsobit počtu cyklů ALD. Další významnou výhodou ALD je kontrola složení. Kontrola složení byla prokázána

mimo jiné u materiálů, jako je oxid zinečnatý-cínový (ZTO) [48] a SrTiO_3 [49] a dalších [50–52]. Tyto filmy lze ukládat a kompozičně kontrolovat přizpůsobením „supercyklů“ ALD, které se skládají z několika procesů ALD. Například v depozici ZTO může úprava poměrů supercyklu pro SnO_x a ZnO způsobit různé chování a optické vlastnosti filmu [48]. Je však třeba poznamenat, že nelineární vztah mezi cyklovým poměrem a atomovým poměrem filmu je běžný pro procesy ternárních oxidů [51; 52], takže je méně jednoduché ukládat film s určitým požadovaným složením. Například další studie ALD na SrTiO_3 ukázaly, že atomový poměr Sr:Ti 1:1 ve filmech je také možný pro poměry ALD cyklu mezi 0,67 a 0,82 [50]. Další komplikace při kontrole složení ternárních a kvartárních oxidů kovů ALD vyplývají z potřeby tepelně kompatibilních růstových oken jednotlivých procesů ALD a ze způsobu, jakým ALD zavádí do látek dopující látky jako „ δ -dopingové“ hroty vedoucí k nehomogenním filmům, které obvykle vyžadují žíhání [53].



Obr. 14 Konformní vrstvy ALD:

a) TEM snímek SnS_x na nano částicích Au, b) SEM snímek ALD filmu $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. [43]

Přestože ALD má mnoho slibných funkcí, trpí ovšem také pomalou rychlostí ukládání. Vzhledem k dlouhým dobám cyklu podílejícím se na pulzujících a proplachovacích prekurzorech a povaze depozice vrstva po vrstvě je většina rychlostí ALD řádově 100–300 nm/h [46; 54]. Tato rychlost však silně závisí na konstrukci reaktoru a poměru stran substrátu. [44]

Při zvýšení povrchové plochy a objemu reaktoru ALD se zvyšuje také čas potřebný pro pulzování a proplachování. Substráty s vysokým poměrem stran také vyžadují delší doby pulzu a čištění, aby se prekurzorový plyn mohl rozptýlit do důlků a dalších trojrozměrných prvků. V boji proti tomuto nedostatku se prostorová depozice vrstev ukázala jako slibná technika, která může výrazně zlepšit propustnost [55; 56]. Prostorová ALD funguje tak, že eliminuje tradiční pulzní/proplachovací komoru a nahrazuje ji prostorově rozlišenou hlavou, která vystavuje substrát specifickému prekurzoru plynu na základě umístění. U této techniky se substrát pohybuje kolem stacionárních prekurzorových trysek, které jsou uspořádány tak, že jejich průchodem je dosaženo cyklů prekurzoru a dochází ke zvětšování tloušťky filmu. Celkově lze pomocí prostorových technik ALD dosáhnout rychlosti depozice kolem 3600 nm/h, což je rapidní zlepšení oproti klasické technice. [57]

ALD v předchozích studiích vypěstovala širokou škálu materiálů [44; 58]. Materiály zahrnují kovy, izolátory a polovodiče v krystalické i amorfnní fázi. ALD navíc nabízí velký

výběr prvků. [58] Nejběžnějšími typy ALD materiálů jsou oxidy, nitridy, sulfidy a čisté prvky. Navzdory jejich složitějšímu procesu ALD získaly sloučeniny se třemi nebo více prvky v poslední době velký zájem kvůli jejich žádoucím vlastnostem. Hlavním limitem dostupnosti materiálu ALD je omezený výběr účinných reakcí. Výběr je dále omezen dostupností reaktantů, které mohou usnadnit příslušnou reakci. Jak již bylo zmíněno dříve, je důležité spustit proces ALD v samoregulačním růstovém režimu. To ukládá seznam požadavků na reaktanty. V první řadě musí být k dispozici syntetizovaný reaktant a proti reaktant, který bude ukládat požadovaný materiál. V některých případech je výběr dostupných reaktantů pro daný prvek velmi omezený nebo neexistuje. Reaktanty by měly být dostatečně těkavé, aby byly v plynné fázi buď při pokojové teplotě nebo při mírném zahřívání. Kromě toho by se v plynné fázi neměly rozkládat, dokud nezreagují s povrchem vzorku. Povrchová reakce by měla být přednostně rychlá a nevratná, aby vedla k rychlé saturaci růstu. Reaktant ani jeho vedlejší produkty by se po reakci s povrchem neměly rozpustit, leptat nebo jiným způsobem poškodit substrát, rostoucí film nebo samotný ALD reaktor. Je také výhodné, pokud mají reaktanty malou velikost, aby se zabránilo sníženému pokrytí povrchu v důsledku sterické zábrany. Nakonec má výběr reaktantů ekonomické důsledky, protože některé jsou drahé a syntéza může být časově náročná. Bohužel neexistují žádné dokonalé reaktanty, takže výběr reagentů obvykle zahrnuje kompromisy mezi cenou, dostupností, bezpečností, těkavostí a reaktivitou. [43; 44]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály

K experimentální části této bakalářské práce byl použit materiál TiO_2 bez modifikace povrchu a materiál TiO_2 s modifikovaným povrchem materiálem ZrO_2 .

Pro zjištění fázového složení materiálu TiO_2 byla po dilatometrické analýze použita RTG analýza, kde bylo zjištěno, že se jedná o formu Rutil, pro který byla dohledána teoretická hustota $4,13 \text{ g/cm}^3$, která byla klíčová pro výpočet relativní hustoty vzorků a následné vyhodnocení.

5.2 Příprava prášku metodou ALD

Depozice vrstvy materiálu ZrO_2 se provádělo v termálním ALD systému vytvořeném in-house na Masarykově univerzitě [59]. Takovýto systém nanáší materiál na povrch částic při teplotě 200°C v ALD komoře při tlaku 2 mbar. Prekurzor Zr, Tetrakis (ethylmethylamino) zirkonium (IV) (TEMAZr, 99 %, CAS: 175923-04-3, Strem Chemicals, Inc.) byl ohříván na teplotu 140°C , aby se dosáhlo dostatečně vysokého tlaku páry v komoře. Jako oxidační činidlo byla použita ultra-čistá voda ze systému na čištění vody MilliQ (Millipore, odpor vody byl 18 $\mu\text{S/cm}$).

Tento prekurzorem obohacený nosný plyn byl dodáván prostřednictvím oddělených vyhřívaných potrubí z korozivzdorné oceli (odděleně pro každý prekurzor) přímo do válcové depoziční komory o průměru 50 mm a délce 300 mm. Prášek byl vložen do malé zkumavky z křemene, která byla umístěna doprostřed velmi přesně teplotně řízené komory. Trubka o průměru 15 mm a délce 100 mm byla utěsněna na vstupu i výstupu vrstvou z křemenné vlny (5-10 mm). Do jedné ALD dávky se vloží 3 g černého prášku nebo 1,5 g bílého prášku, které jsou samostatně povlakovány materiálem ZrO_2 dle procesu depozice atomové vrstvy (ALD).

ALD cyklus se skládá ze čtyř kroků, které lze popsat následovně: H_2O (100ms) – N_2 odkysličení (10 s) – Zr prekurzor (5 s) – N_2 odkysličení (10 s). Počet aplikovaných cyklů bylo 1000, kde byl jako nosný plyn byl použit N_2 (99,999 %). Voda byla do cyklu doplňována z nerezového bubnu při průtoku 10 standardních kubických centimetrů za minutu (sccm), zatímco celkový průtok plynu komorou byl 70 sccm.

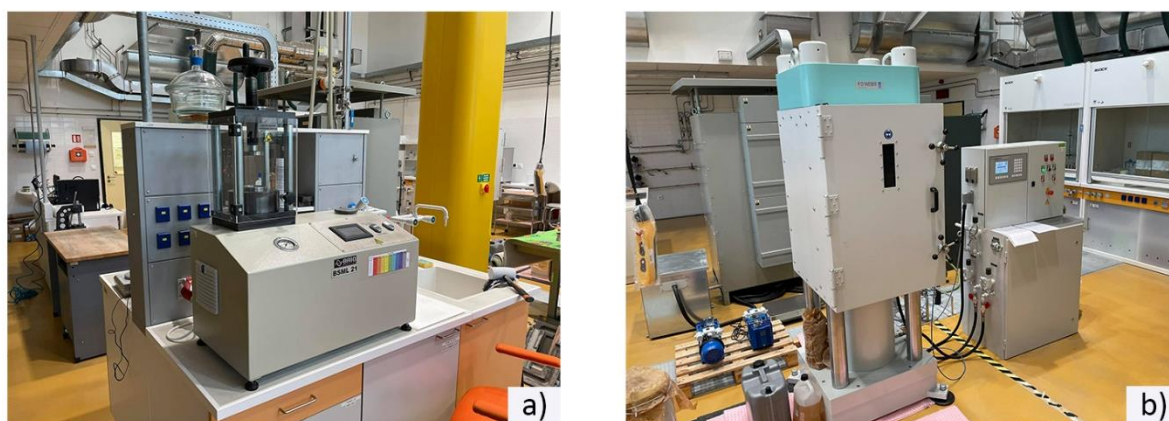
5.3 Příprava vzorků

Úvodní lisování keramického prášku bylo provedeno na zařízení BRIO HRANICE BSML 21 (Obr. 15a).

Nejprve byl zvolen průměr formy na následné lisování disků o velikosti 16 mm. Tato forma byla nejprve očištěna izopropylalkoholem od veškerých mastnot a nečistot, kde bylo poté nasypáno 0,8 g prášku oxidu titaničitého, který byl pod tlakem 20 MPa vylisován do tvaru disku. Doporučená hodnota tlaku p byla dle zvoleného průměru formy pro lisování a lisovací síly určena dle rovnice (10):

kde F ... lisovací síla,
... průřez.

Předlisované disky byly zabaleny do latexového obalu, který byl vyvakuován z důvodu zabránění styku vzorků s olejem. Následně byly tyto vzorky lisovány metodou CIP na izostatickém lise P/O/WEBER KIP 300E (Německo) (Obr. 15b), kde byly stlačovány pod tlakem 300MPa s výdrží na tomto tlaku 5 minut.



Obr. 15 Zařízení pro lisování: a) BRIO HRANICE BSML 21, b) P/O/WEBER KIP 300E.

Po dokončení izostatického lisování byly jednotlivé disky rozřezány na dvě části ruční drátovou pilkou. První část vzorku byla vložena do vysokoteplotního dilatometru Linseis L75 Platinum Series (Německo), kde byla vykreslena křivka slinování, na základě které byla určena teplota slinování pro druhou část vzorku. Po dokončení dilatometrické analýzy byly vzorky slinuty metodou konvenčního beztlakého slinování v peci (HT 1780C, Clasic, Česká republika). Slinování pro materiál TiO_2 probíhalo rychlostí ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ na teplotu $800\text{ }^\circ\text{C}$ s rozdílnými dobami výdrže na této teplotě (10, 60 a 120 minut). Po uplynutí výdrže následovalo kontrolované ochlazování rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$, kdy po dosažení této teploty následovalo samovolné chladnutí v peci.

5.4 Měření hustoty

V případě měření hustoty připravených vzorků byly nejprve vzorky umístěny pod infralampu, kdy byl každý vzorek pod touto lampou minimálně po dobu 30 minut. Pro vážení vzorků byla použita analytická váha Mettler Toledo XS204 podle normy ČSN EN 993-1.

Nejprve byla naměřena hmotnost suchého vzorku m_s , poté následovalo měření hmotnosti pod hladinou kapaliny, a to díky absenci otevřených pórů ve slinutých materiálech. Za pomoci Archimédova zákona jsme tedy dostaly hodnoty hmotností pod hladinou, které byly následně doplněny do tabulkového editoru MS Excel. Toto měření proběhlo třikrát pro každý vzorek z důvodu přesnějšího vyhodnocení směrodatné odchylky.

Ze zapsaných hodnot byl proveden v programu MS Excel výpočet hodnoty relativní hustoty dle rovnice (3) a to pomocí naměřených hmotností, hustoty vody za určité teploty a teoretické hustoty oxidu titaničitého ve formě rutilu, která činí $4,13 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_{\text{theor}} - m_{\text{voda}}} \cdot \rho_{\text{voda}} \quad (10)$$

kde ρ_r ... relativní hustota — ,

ρ_{theor} ... teoretická hustota materiálu — ,

m_s ... hmotnost suchého vzorku ,

m_{voda} ... hmotnost pod hladinou kapaliny (Archimédes) ,

m_{theor} ... hmotnost po osušení filtračním papírem .

5.5 Hodnocení měření na vysokoteplotním dilatometru

Vyhodnocení dat z dilatometrických měření bylo vyhotoveno pomocí programu Density (VUT Brno). Smrštění vzorků bylo přepočítáno na křivku smrštění s pomocí rovnic (5-9), které jsou uvedeny v kapitole 3.1. Porovnání vzorku s modifikací a bez modifikace povrchu v rámci závislosti smrštění na teplotě lze vidět v grafickém znázornění (Obr. 16).

Výpočet koeficientu tepelné roztažnosti:

Pro výpočet teplotního koeficientu byly vybrány dva body, které jsou znázorněny na grafu (obr. 16). Hodnoty smrštění a teplot v těchto bodech dosadíme do rovnice, kde po vypočtení (5) dostáváme finální hodnotu koeficientu $CTE = 2,702 \text{ K}^{-1}$.

5.6 Hodnocení mikrostruktury vzorků

Pro hodnocení mikrostruktury bylo připraveno 5 referenčních vzorků, které byly zasypány ve válcových formách polystyrenem, kde byl každý vzorek označen. Takto připravené válcové formy byly vloženy do sušárny Binder GmbH (Německo), kde byly polystyrenové granule ve formách roztaveny při 215 °C po dobu 45 minut. Po roztavení a následném ochlazení na vzduchu po dobu jedné hodiny vytvořil ztuhlý polystyren kolem vzorku válcový disk, který byl následně vytlačen z forem. Takto připravené vzorky byly upnuty do brusného přístroje Struers TegraForce-5. Broušení a leštění bylo na tomto zařízení zhotoveno dle postupu uvedeného v Tab. 2.

Tab. 2 Postup při broušení a leštění vzorků

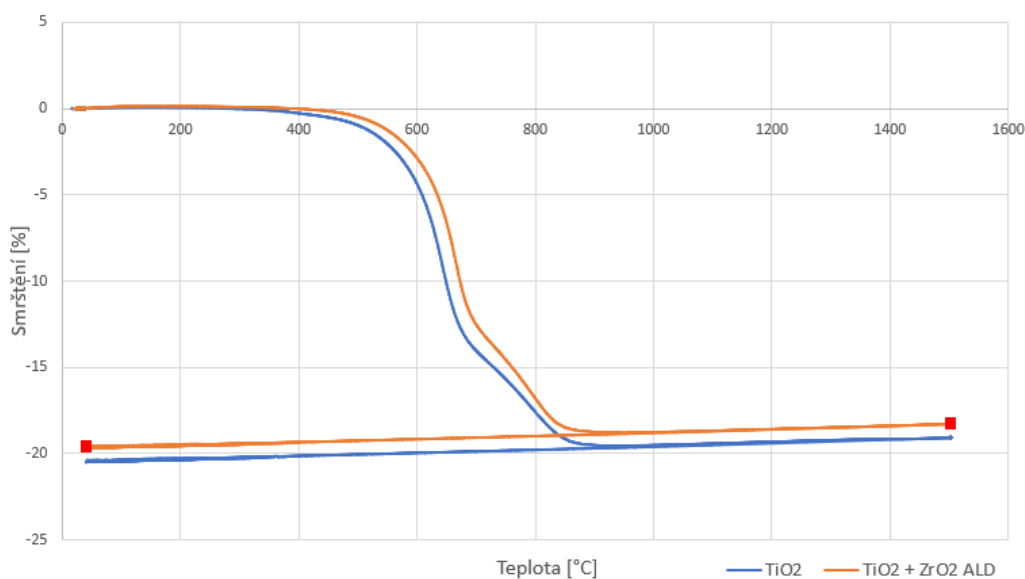
Krok	Brusné a lešticí prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	Kotouč MD-Piano 120 voda	120	300	30	10
2	Kotouč MD-Largo suspenze DiaPro Allergo Largo	9 9	150	30	5
3	Kotouč MD-Largo suspenze DiaPro Dac	3 3	150	20	5
4	Plátno MD-Dac suspenze DiaPro NapB	3 3	150	15	3
5	Plátno MD-Dac suspenze DiaPro NapB	1 1	150	15	3

Po úspěšném vybroušení a vyleštění vzorků byly tyto vzorky opět uloženy do pece Binder GmbH, kde byl roztaven polystyren při opakované teplotě 215 °C po dobu 30 minut. Po změknutí polystyrenu byly vzorky pinzetou vypreparovány a očištěny. Pro odstranění zbytkového polystyrenu u vzorků byl použito čištění v xylenu v ultrazvukové čističce (Witeg, Německo). Po vyčištění byly vzorky vloženy do pece HT 1780C (Nabertherm GmbH, Německo), kde byly leptány s ohřevem 20°C/min na teplotu 750°C, následovala výdrž po dobu jedné minuty a ochlazení rychlostí opět 20°C/min. Po vyjmutí vzorků z pece byla provedena SEM analýza na zařízení FEI Verios 460L.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

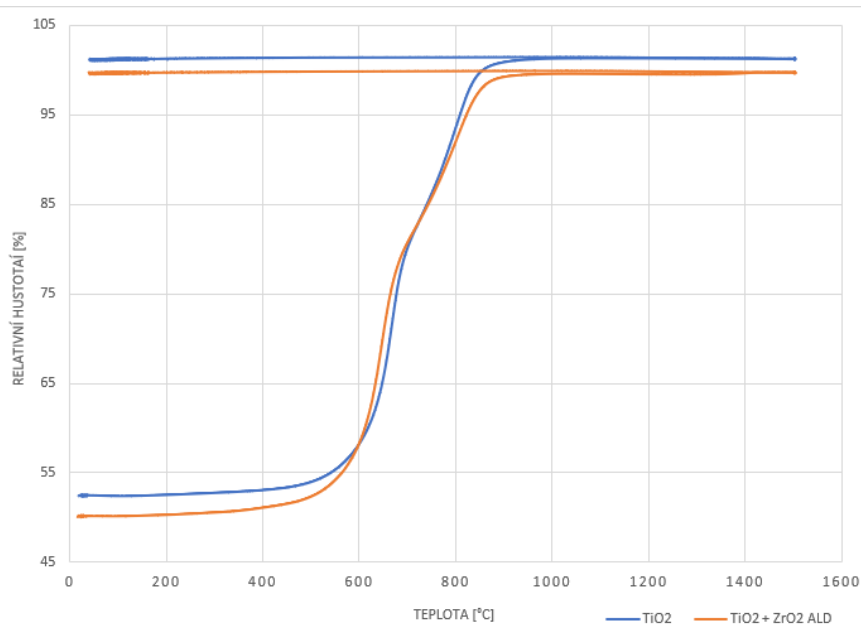
6.1 Smršťovací a zhutňovací křivka

Dle grafické závislosti relativního smrštění na teplotě (Obr. 16) lze pozorovat, že materiál TiO_2 bez ALD začíná slinovat od teplot 385°C , kdežto v porovnání s TiO_2 s ALD začíná slinovat až po dosažení teploty přibližně 415°C . Dle fázového diagramu (Obr. 18) lze předpokládat, že v oblasti teplot okolo 670°C začíná v mikrostruktuře TiO_2 vznikat fázová přeměna anatase na rutil. V případě materiálu TiO_2 s ALD zde začíná vznikat reakce TiO_2 se ZrO_2 , kde je produktem nová fáze ZrTiO_4 . Po překročení teploty okolo 670°C se slinování zpomaluje a při teplotě přibližně 820°C je materiál smrštěn a pouze se roztahuje v závislosti na koeficientu teplotní roztažnosti.

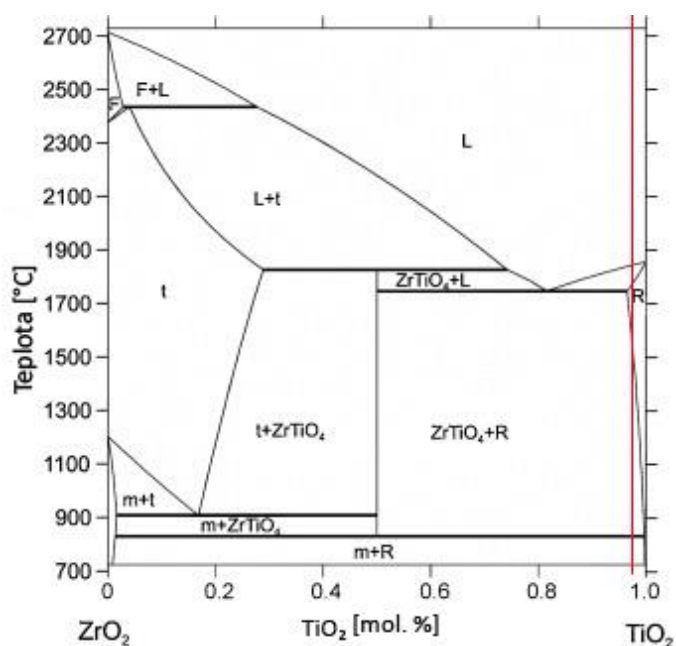


Obr. 16 Závislost relativního smrštění na teplotě.

Na Obr. 17 lze vidět závislost relativních hustot na teplotě vzorku s ALD i bez ALD. Z naměřených hodnot (Tab. 3) lze usoudit, že materiál s ALD vykazuje vyšší zhutnění než materiál bez ALD. Například při slinovací teplotě 800°C a prodlevě 60 minut se dosáhlo u vzorku TiO_2 s ALD ZrO_2 vyšší relativní hustoty, a to o 1,1 %.



Obr. 17 Závislost relativní hustoty na teplotě



Obr. 18 Fázový diagram $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$. [60]

6.2 Výsledky měření relativní hustoty

Po slinování a vložení vzorků pod infralampu byly naměřeny hmotnosti, ze kterých byly následně spočítány hodnoty relativní hustoty a směrodatné odchylky jednotlivých vzorků, které byly slinovány po různou dobu výdrže v peci (Tab. 3 a Tab. 4). Z vypočítaných hodnot je zřejmé, že se s výdrží na slinovací teplotě zvyšuje relativní hustota vzorků.

Tab. 3 Výsledky měření relativní hustoty TiO₂

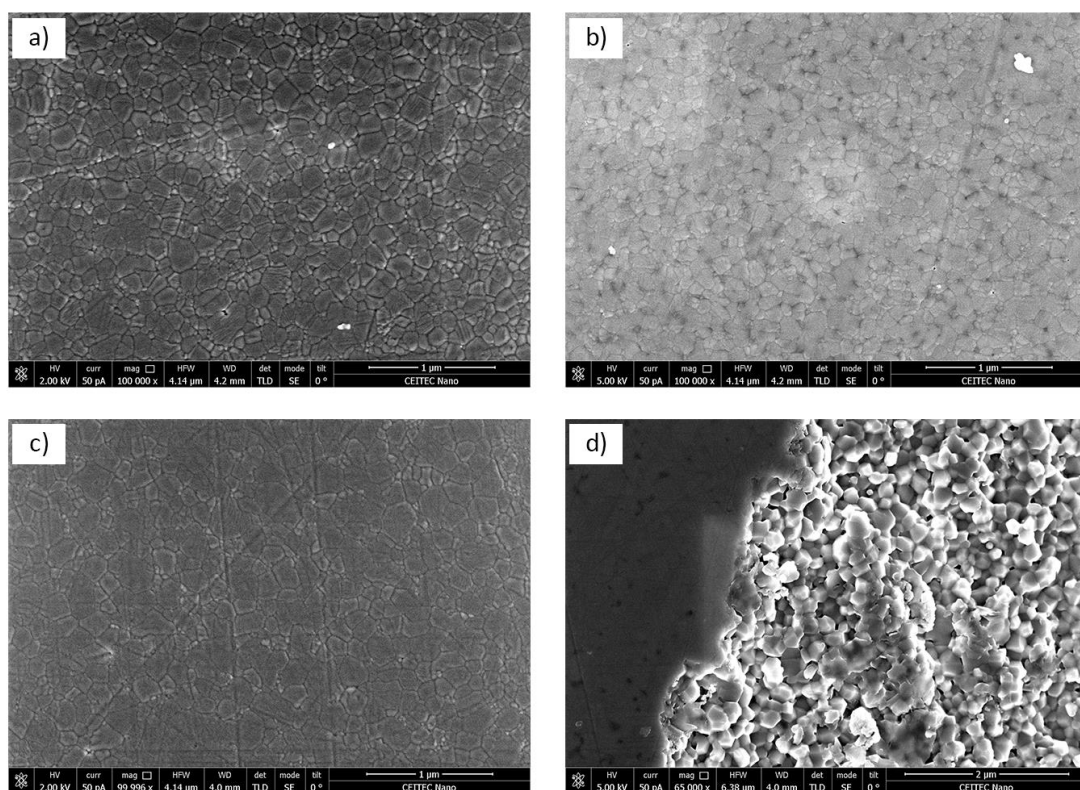
Výdrž [min]	Relativní hustota [%]
10	96,58 ± 0,14
60	98,58 ± 0,19
120	99,74 ± 0,16

Tab. 4 Výsledky měření relativní hustoty TiO₂+ZrO₂

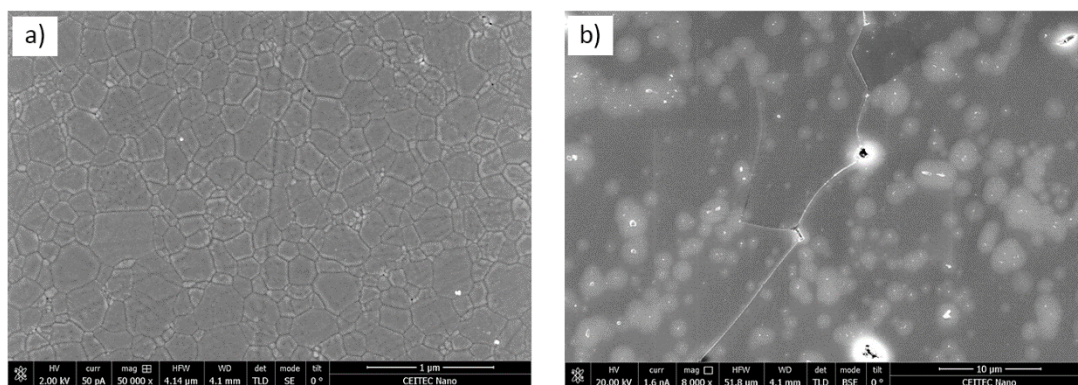
Výdrž [min]	Relativní hustota [%]
60	99,68 ± 0,13

6.3 Výsledky mikrostruktury

Na snímcích SEM analýzy (Obr. 19) pro materiál TiO₂ bez ALD lze pozorovat vývoj mikrostruktury, kde je patrné, že při zvýšení doby prodlevy z 10 minut na 60 minut dochází ke zjemnění mikrostruktury a zvýšení relativní hustoty. Vzorek s výdrží na slinovací teplotě 10 minut (Obr. 19a) vykazuje velikost zrn okolo 0,18 μm , kdežto u materiálu s dobou výdrže 60 minut (Obr. 19b) dochází ke zvětšení zrn na velikost 0,24 μm . Při 120minutové výdrži (Obr. 19c, d) zrna dosahují velikosti 0,3 μm . Autoři T. Burg a spol. zkoumali ve svém článku [61] chování mikrostruktury TiO₂ při slinování, které se shoduje s naším výsledkem zvyšování zhutnění TiO₂ při zvyšování výdrže na slinovací teplotě.



Obr. 19 Výsledky SEM analýzy mikrostruktury vzorků TiO₂ bez ALD s různými dobami výdrže: **a)** 10 minut, **b)** 60 minut, **c), d)** 120 minut.



Obr. 20 Výsledky SEM analýzy mikrostruktury vzorků TiO_2 s ALD ZrO_2 : **a)** slinovací teplota 800 °C, **b)** slinovací teplota 1500 °C.

Na snímku ze SEM analýzy (Obr. 20a) lze na základě fázového diagramu $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ pozorovat rovnoměrnou strukturu o přibližné velikosti zrn 0,3 μm , a to z důvodu slinování na teplotu 800 °C, kde nebylo dosaženo dostatečné teploty pro reakci TiO_2 se ZrO_2 pro vznik nové fáze.

Naopak na druhém snímku (Obr. 20b) lze pozorovat mikrostrukturu materiálu TiO_2 s ALD ZrO_2 , kde je zřejmé, že materiál ZrO_2 nezůstal pouze na hranicích zrn, ale je víceméně rovnoměrně distribuován. Nicméně se ve struktuře nezachovala core-shell struktura, ale došlo ke shlukování ZrO_2 do částic o velikosti 0,5–1,8 μm . V okolí těchto částic dochází k reakci oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého dle fázového diagramu (Obr. 20), kde vznikají bílé obaly okolo oblasti částic o průměrné velikosti 2,5 μm . Dle fázového diagramu lze taktéž v tomto případě usoudit, že dochází ke vzniku fáze ZrTiO_4 . Výskyt a velikost této fáze by bylo potřebné dodatečně ověřit pomocí RTG analýzy.

7 Závěr

V této bakalářské práci byla představena základní charakteristika a rozdělení pokročilých keramických materiálů, kde bylo následně rozebrán proces slinování a analytické měření pomocí vysokoteplotní dilatometrie včetně modifikace povrchu Atomic layer deposition.

Green body vzorky materiálu TiO_2 bez ALD a TiO_2 s ALD ZrO_2 byly vloženy pro analytické měření do vysokoteplotního dilatometru, kde byla určena teplota slinování na 800°C . Následně byly jednotlivé vzorky slinovány po různou dobu výdrže. Po slinutí vzorků byly zkoumány výsledné relativní hustoty a mikrostruktura vzorků slinutých na různých dobách výdrže.

V rámci práce bylo zjištěno, že u materiálu s povrchovou modifikací materiálem ZrO_2 lze pozorovat, že ZrO_2 při slinovací teplotě 1500°C nezůstal pouze na hranicích zrn, ale je víceméně rovnoměrně distribuován. V okolí shlukovaných částic ZrO_2 dochází k reakci oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého a vzniká zde dle fázového diagramu nová fáze ZrTiO_4 , jejíž výskyt a velikost by bylo potřebné dodatečně ověřit pomocí RTG analýzy. Zvyšování doby výdrže vede ke zvýšení relativní hustoty () a zvýšení velikosti zrn a množství nové fáze ZrTiO_4 .

8 Bibliografie

- [1] CARTER, C. Barry, et al. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007.
- [2] SOMIYA, Shigeyuki. *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*. Academic press, 2013.
- [3] GORIN, Alexander; REDDY, M. Mohan. Advanced Ceramics: Some Challenges and Solutions in Machining by Conventional Methods. In: *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 42-47.
- [4] HANYKÝŘ, Vladimír; KUTZENDÖRFER, Jaroslav. *Technologie keramiky*. Silikátový svaz, 2008.
- [5] HUMÁR, Anton. *Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění*. CCB, 1995.
- [6] BENGISU, Murat. *Engineering ceramics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [7] CAWLEY, James D.; LEE, William E. Oxide ceramics. *Materials Science and Technology*, 2006.
- [8] FARID, Saad BH. *Bioceramics: for materials science and engineering*. Woodhead Publishing, 2018.
- [9] SAJJAN, M. C. S. An overview on Zirconia. *Trends in prosthodontics and implantology*, 2015.
- [10] OVČAČÍKOVÁ, Hana; VLČEK, Jozef. Speciální keramické materiály. VŠB–Technická univerzita Ostrava, 2013.
- [11] MÍŠEK, Bohumil. *Polymery, keramika, kompozity*. Vysoké učení technické, 1993.
- [12] Zirconium oxide, ZrO₂ ceramic properties. *Accuratus* [online]. [cit.2016-09-26]. Dostupné z: <http://accuratus.com/zirc.html>
- [13] PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 1999, 20.1: 1-25.
- [14] SERENI, Julian Gustavo Renzo. Reference module in materials science and materials engineering. 2016.
- [15] KACHLÍK, Martin. Příprava Al₂O₃ keramiky se zvýšenými mechanickými vlastnostmi. 2010.
- [16] GUO, Huishi; LI, Wenfeng. Effects of Al₂O₃ crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38.2: 679-686.
- [17] WINKLER, Jochen. *Titanium dioxide (Hannover: Vincentz Network)*. ISBN 3-87870-148-9, 2003.
- [18] PROCHÁZKA, Jan. *Studium vlastností nanočástic oxidu titaničitého*. 2010. Dizertační práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie. Vedoucí práce Kavan, Ladislav.
- [19] MARCHAND, René; BROHAN, Luc; TOURNOUX, Michel. TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, 1980, 15.8: 1129-1133.
- [20] FREDERIKSE, H. P. R. Recent studies on rutile (TiO₂). *Journal of Applied Physics*, 1961, 32.10: 2211-2215.
- [21] HENGERER, R., et al. Structure and stability of the anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces. *Surface science*, 2000, 460.1-3: 162-169.

- [22] CASTRO, Ricardo; VAN BENTHEM, Klaus (ed.). *Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [23] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Cerm, 2002.
- [24] RAHAMAN, Mohamed N. *Ceramic processing and sintering*. CRC press, 2017.
- [25] RICHERSON, D. W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 2 ed. New York: M. Dekker, 1992, 860 s. ISBN 0-8247-8634-3.
- [26] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed., New York: Wiley, 1976, 1056 s. ISBN 978-0-471-47860-7.
- [27] GERMAN, Randall. *Sintering: from empirical observations to scientific principles*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [28] WANG, James C. Analysis of early-stage sintering with simultaneous surface and volume diffusions. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21.1: 305-312.
- [29] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, 2004.
- [30] DOBŠÁK, P. *Studium slinování nanočásticových keramických materiálů*. Brno, 2003. Pojednání ke státní doktorské zkoušce. Vysoké učení technické v Brně.
- [31] MAYO, Merrilea J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International materials reviews*, 1996, 41.3: 85-115.
- [32] GERMAN, R. M. Thermodynamics of sintering. In: *Sintering of advanced materials*. Woodhead Publishing, 2010. p. 3-32.
- [33] SHEN, James (ed.). *Advanced ceramics for dentistry*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [34] RUSESKA, G.; FIDANCEVSKA, E.; BOSSERT, J. Mechanical and thermal-expansion characteristics of Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-Ca₃(PO₄)₂ composites. *Science of Sintering*, 2006, 38.3: 245-253.
- [35] MAYO, M. J.; SURESH, A.; PORTER, W. D. Thermodynamics for nanosystems: Grain and particle-size dependent phase diagrams. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2003, 5.2: 100-109.
- [36] NOWACKI, J.; PIECZONKA, T. Dilatometric analysis of sintering of iron–boron–cobalt P/M metal matrix composites. *Journal of materials processing technology*, 2004, 157: 749-754.
- [37] MOHANRAM, Aravind, et al. Constrained sintering of low-temperature co-fired ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89.6: 1923-1929.
- [38] POIRSON, A., et al. A dilatometric study of the Lao. 8SrO. 2MnO₃ sintering behaviour. *Solid State Ionics*, 1997, 99.3-4: 287-295.
- [39] NIKOLIĆ, M. V., et al. Analysis of early-stage sintering mechanisms of mechanically activated BaTiO₃. *Science of Sintering*, 2006, 38.3: 239-244.
- [40] MACA, K.; POUCHLY, V.; BOCCACCINI, A. R. Sintering densification curve: A practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data. *Science of Sintering*, 2008, 40.2: 117-122.
- [41] BOCCACCINI, Aldo R. Shrinkage anisotropy of glass powder compacts sintered in dilatometers. *Journal of materials research*, 1998, 13.6: 1693-1697.
- [42] ZAVALIANGOS, A.; MISSIAEN, J. M.; BOUVARD, D. Anisotropy in shrinkage during sintering. *Science of Sintering*, 2006, 38.1: 13-25.

- [43] JOHNSON, Richard W.; HULTQVIST, Adam; BENT, Stacey F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials today*, 2014, 17.5: 236-246.
- [44] GEORGE, Steven M. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 2010, 110.1: 111-131.
- [45] SUNTOLA, Tuomo; ANTSON, Jorma. *Method for producing compound thin films*. U.S. Patent No 4,058,430, 1977.
- [46] RITALA, Mikko, et al. *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [47] ZHANG, Xiaoyu, et al. Ultrastable substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy: Al₂O₃ overlayers fabricated by atomic layer deposition yield improved anthrax biomarker detection. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128.31: 10304-10309.
- [48] HULTQVIST, Adam; EDOFF, Marika; TÖRNDÄHL, Tobias. Evaluation of Zn–Sn–O buffer layers for CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19.4: 478-481.
- [49] KOSOLA, Anne, et al. Effect of annealing in processing of strontium titanate thin films by ALD. *Applied Surface Science*, 2003, 211.1-4: 102-112.
- [50] VEHKAMÄKI, Marko, et al. Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ thin films by atomic layer deposition. *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999, 2.10: 504.
- [51] ELLIOTT, Simon D.; NILSEN, Ola. Reaction mechanisms in ALD of ternary oxides. *ECS Transactions*, 2011, 41.2: 175.
- [52] WANG, Hongtao, et al. Atomic layer deposition of lanthanum-based ternary oxides. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2009, 12.4: G13.
- [53] VAN GORKUM, A. A.; NAKAGAWA, K.; SHIRAKI, Y. Growth and characterization of atomic layer doping structures in Si. *Journal of applied physics*, 1989, 65.6: 2485-2492.
- [54] LESKELÄ, Markku; RITALA, Mikko. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42.45: 5548-5554.
- [55] WERNER, Florian, et al. Very low surface recombination velocities on p-and n-type c-Si by ultrafast spatial atomic layer deposition of aluminum oxide. *Applied Physics Letters*, 2010, 97.16: 162103.
- [56] POODT, Paul, et al. High-speed spatial atomic-layer deposition of aluminum oxide layers for solar cell passivation. *Advanced materials*, 2010, 22.32: 3564-3567.
- [57] POODT, Paul, et al. Ultrafast atomic layer deposition of alumina layers for solar cell passivation. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158.9: H937.
- [58] MIIKKULAINEN, Ville, et al. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113.2: 2.
- [59] KRUMPOLEC, Richard, et al. Surface chemistry and initial growth of Al₂O₃ on plasma modified PTFE studied by ALD. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 6: 223-228.
- [60] TROITZSCH, Ulrike; ELLIS, David J. The ZrO₂-TiO₂ phase diagram. *Journal of materials science*, 2005, 40.17: 4571-4577.

- [61] BURG, T., et al. Effect of sintering on microstructure of TiO₂ ceramics. *Advances in applied ceramics*, 2007, 106.1-2: 57-62.

Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratky

Al₂O₃ – oxid hlinitý
ALD – depozice atomových vrstev
ALE – epitaxe atomové vrstvy
Au – zlato
B₄C – karbid boru
BN – nitrid boritý
CIP – Cold Isostatic Pressing
CVD – chemická depozice z plynné fáze
FSZ – plně stabilizovaná keramika
H₂O – voda
HV – tvrdost podle Vickerse
MU – Masarykova univerzita
PVD – fyzikální depozice z plynné fáze
SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie
Si₃N₄ – nitrid křemičitý
SiC – karbid křemíku
SiO₂ – oxid křemičitý
SrTiO₃ – titanát strontnatý
TEM – Transmisní elektronová mikroskopie
Ti – titan
TiB₂ – titan diborid
TiO₂ – oxid titaničitý
TZP – tetragonální polykrystalický ZrO₂
WC – karbid wolframu
Y₂O₃ – oxid yttritý
ZnS – sulfid zinečnatý
ZrO₂ – oxid zirkoničitý
ZTO – oxid zinečnato-cínový

Symboly (příklady)

A [m²] – plocha povrchu částice
C [kg.m⁻³] – koncentrace
CTE [K⁻¹] – koeficient teplotní roztažnosti
D [m².s⁻¹] – difuzní koeficient
E_A [J.mol⁻¹] – aktivační energie
F [N] - síla
J [kg.m⁻².s⁻¹] – difuzní tok atomů
m_A [kg] – hmotnost pod hladinou (mokrý)
m_o [kg] – hmotnost nasycená
m_s [kg] – hmotnost suchého vzorku

p [Pa] – tlak
 R [J.K⁻¹.mol⁻¹] – molární plynový konstanta
 S [m²] – plocha
 T [K] – termodynamická teplota
 t [s] – čas
 T_{\max} [K] – teplota na konci výdrže
 T_{room} [K] – teplota po ochlazení
 v [s⁻¹] – rychlostní konstanta
 x [m] – vzdálenost
 [J.mol⁻¹] – volná energie
 [N.mm⁻¹] – povrchové napětí
 [%] – finální radiální smrštění vzorku
 [%] – finální axiální smrštění vzorku
 [%] – smrštění na konci výdrže
 [%] – smrštění před ochlazením
 [%] – aktuální smrštění
 [%] – je technologické smrštění na konci výdrže
 [%] – finální hustota
 [%] – relativní hustota
 [%] – teoretická hustota

Seznam obrázků

- Obr. 1** Krystalické formy ZrO_2 : **a)** monoklinická, **b)** tetragonální, **c)** kubická [9]
- Obr. 2** Fázový diagram ZrO_2 stabilizovaný Y_2O_3 [13]
- Obr. 3** SEM analýza krystalů rutilu: **a)** dvojčata pigmentové báze, **b)** detail krystalu. [18]
- Obr. 4** SEM analýza transformace krystalů anatasu na rutil [18]
- Obr. 5** SEM analýza nano krystalů brookitu [18]
- Obr. 6** Druhy difuze s grafickým znázornění, kde dochází k přenosu hmoty:
- 1 – povrchová difuze,
 - 2, 5, 6 – difuze mřížkou (objemová),
 - 3 – difuze plynnou fází,
 - 4 – difuze po hranicích zrn. [26]
- Obr. 7** Mechanismy difuze v keramických materiálech: **a)** vakantní, **b)** intersticiální, **c)** nepřímý intersticiální, **d)** kruhový. [24]
- Obr. 8** Přesun atomu do vakance. [27]
- Obr. 9** Fáze slinování keramických materiálů. [31]
- Obr. 10** Proces snižování volné energie. [29]
- Obr. 11** Závislost smršťování a technologického smršťování na teplotě při slinování. [40]
- Obr. 12** Závislost smrštění a hustoty na čase. [40]
- Obr. 13** Schéma procesu ALD:
- a)** Povrch substrátu má přirozenou funkcionalizaci nebo je ošetřen tak, aby povrch funkcionalizoval. **b)** Prekurzor A je pulzován a reaguje s povrchem. **c)** Přebytný prekurzor a vedlejší produkty reakce se propláchnou inertním nosným plynem. **d)** Prekurzor B je pulzován a reaguje s povrchem. **e)** Přebytný prekurzor a vedlejší produkty reakce se propláchnou inertním nosným plynem. **f)** Kroky 2-5 se opakují, d okud není dosaženo požadované tloušťky vrstvy. [43]
- Obr. 14** Konformní vrstvy ALD: **a)** TEM snímek SnS_x na nano částicích Au, **b)** SEM snímek ALD filmu $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. [43]
- Obr. 15** Zařízení pro lisování: **a)** BRIO HRANICE BSML 21, **b)** P/O/WEBER KIP 300E.
- Obr. 16** Závislost relativního smrštění na teplotě.
- Obr. 17** Závislost relativní hustoty na teplotě.
- Obr. 18** Fázový diagram $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$. [60]
- Obr. 19** Výsledky SEM analýzy mikrostruktury vzorků TiO_2 bez ALD s různými dobami výdrže: **a)** 10 minut, **b)** 60 minut, **c), d)** 120 minut.
- Obr. 20** Výsledky SEM analýzy mikrostruktury vzorků TiO_2 s ALD ZrO_2 : **a)** slinovací teplota 800 °C, **b)** slinovací teplota 1500 °C.